



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101914274 A

(43) 申请公布日 2010.12.15

(21) 申请号 201010281681.5

(22) 申请日 2010.09.15

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 张会良 方建勇 刘南安 冉祥海  
韩常玉 边俊甲 庄宇刚 董丽松

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

*C08L 67/04* (2006.01)

*C08L 67/02* (2006.01)

*C08K 5/134* (2006.01)

*C08K 5/526* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

### (54) 发明名称

完全生物降解的透明高韧性聚乳酸树脂及其制备方法

### (57) 摘要

本发明提供一种聚乳酸树脂及其制备方法, 该聚乳酸树脂包括: 聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂, 所述聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂的重量比为 100 : 10~40 : 0.3~1。本发明提供的聚乳酸树脂抗冲击强度可达 126.4KJ/m<sup>2</sup>, 同时材料具有较高透明度和完全生物降解性, 进而扩展了聚乳酸材料的应用空间。

1. 一种聚乳酸树脂,其特征在于,包括:聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂,所述聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂的重量比为 100 : 10 ~ 40 : 0.3 ~ 1。

2. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸树脂,其特征在于,所述抗氧化剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的聚乳酸树脂,其特征在于,所述四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的重量比为 1 : 1.5 ~ 2.5。

4. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸树脂,其特征在于,所述聚乳酸的数均分子量为 50000 ~ 200000 道尔顿。

5. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸树脂,其特征在于,所述聚 1,2-丙二醇己二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

6. 一种聚乳酸树脂的制备方法,其特征在于,包括:

将聚乳酸与抗氧化剂混合均匀后加入聚 1,2-丙二醇己二酸酯,将加入聚 1,2-丙二醇己二酸酯后混合物在 130℃ ~ 195℃ 共混挤出,得到聚乳酸树脂,聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂的混合比例按重量计为:100 : 10 ~ 40 : 0.3 ~ 1。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述抗氧化剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的重量比为 1 : 1.5 ~ 2.5。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述聚乳酸的数均分子量为 50000 ~ 200000 道尔顿。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述聚 1,2-丙二醇己二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

## 完全生物降解的透明高韧性聚乳酸树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料改性领域,特别涉及一种完全生物降解的透明高韧性聚乳酸树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚乳酸是由植物性多糖发酵得到的乳酸经聚合形成的化合物,是一种新型的可再生生物降解材料。传统的石油基塑料使用后主要是进行焚烧处理,焚烧过程中易产生含有硫、氯等元素的有毒气体和大量的二氧化碳,因此在对传统石油基塑料进行后处理的过程中不仅会污染大气环境还会产生严重的温室效应。而聚乳酸使用后只需将其掩埋在土壤中,聚乳酸能被自然界中的微生物完全降解形成二氧化碳和水,不仅不会产生有毒气体,而且分解产生的二氧化碳是直接进入土壤有机质或被植物直接吸收,不会排入大气造成温室效应。此外,聚乳酸还具有很好的透明性和加工性,因而,聚乳酸材料在包装材料、纤维和非织造物以及医疗卫生领域有着广泛的应用前景。

[0003] 聚乳酸虽具有良好的生物可降解性、高透明度和可加工性等诸多优点,但是其脆性较大,韧性差,抗冲击强度小于  $5\text{KJ}/\text{m}^2$ ,严重制约了聚乳酸的应用范围。

[0004] 为了改善聚乳酸的韧性,现有技术多是采用多组分共混改性的方法增韧,例如:选择小分子增塑剂对聚乳酸进行增韧改性,具体例子如使用柠檬酸类化合物制备柠檬酸增塑改性聚乳酸(柠檬酸增塑改性聚乳酸. 高分子材料科学与工程, (2008), 24(1), 151-154),或者使用环氧大豆油制备增塑改性聚乳酸(Thermal, mechanical and rheological properties of poly(lactic acid)/epoxidized soybean oil blends. Polymer Bulletin, (2009), 62(1), 91-98),采用上述方法对聚乳酸改性后虽可提高材料韧性,但小分子易发生迁移,因此此种材料的性能会随着时间的推移而发生劣化,影响材料的使用寿命,并且改性的后聚乳酸一般难以保持原有的透明性。为了解决上述问题,申请号为 200510067228 的中国专利文献公开了一种生产由聚乳酸制成的透明材料的方法和由聚乳酸制成的透明材料,该方法是将聚乳酸和其分子中具有两个或多个双键的单体共同捏合,并在高温下模塑捏合产物获得模塑制品,模塑后淬火模塑制品,淬火过程中模塑制品进行交联处理,防止乳酸分子进行再结晶,由此制得透明的聚乳酸制品,但是采用此方法进行交联处理后得到的交联聚乳酸的生物可降解性大大降低。

[0005] 因此,需要提供一种透明性好且可完全生物降解的高韧性聚乳酸组合。

### 发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种聚乳酸树脂及其制备方法,该聚乳酸树脂不仅韧性较高,而且具有完全生物降解性和高透明度。

[0007] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种聚乳酸树脂,包括:

[0008] 相应的,本发明还提供一种聚乳酸树脂的制备方法,包括:聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂,所述聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂的重量比为 100 : 10 ~

40 : 0.3 ~ 1。

[0009] 优选的,所述抗氧化剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的混合物。

[0010] 优选的,所述四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的重量比为 1 : 1.5 ~ 2.5。

[0011] 优选的,所述聚乳酸的数均分子量为 50000 ~ 200000 道尔顿。

[0012] 优选的,所述聚 1,2-丙二醇己二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

[0013] 相应的,本发明还提供一种聚乳酸树脂的制备方法,包括:

[0014] 将聚乳酸与抗氧化剂混合均匀后加入聚 1,2-丙二醇己二酸酯,将加入聚 1,2-丙二醇己二酸酯后混合物在 130°C ~ 195°C 共混挤出,得到聚乳酸树脂,聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂的混合比例按重量计为:100 : 10 ~ 40 : 0.3 ~ 1。

[0015] 优选的,所述抗氧化剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的混合物。

[0016] 优选的,所述四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的重量比为 1 : 1.5 ~ 2.5。

[0017] 优选的,所述聚乳酸的数均分子量为 50000 ~ 200000 道尔顿。

[0018] 优选的,所述聚 1,2-丙二醇己二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

[0019] 本发明提供的聚乳酸树脂包括聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂,其中聚 1,2-丙二醇己二酸酯分子上有甲基侧基,分子链柔性好,将其为改性剂加入原料中用于改善聚乳酸的柔韧性,赋予共混后的材料较高的抗冲击性能;另外,聚 1,2-丙二醇己二酸酯与聚乳酸同为透明材料且其与聚乳酸的折光指数相近,因而将其与聚乳酸共混后仍可保持较高的透明度;并且,聚 1,2-丙二醇己二酸酯是一种可完全生物降解的化合物,故将其与聚乳酸共混后的材料仍可完全生物降解。因此,使用聚 1,2-丙二醇己二酸酯作为聚乳酸的改性剂可在提高聚乳酸韧性的同时不影响材料原有的透明性和完全生物降解性。抗氧化剂的加入用于抑制上述聚合物在紫外线长期照射或高温时发生自由基解聚,提高材料的耐热性和耐候性。相对于现有的聚乳酸树脂,本发明提供的聚乳酸树脂抗冲击强度可达 126.4KJ/m<sup>2</sup>,同时材料具有较高透明度和完全生物降解性,进而扩展了聚乳酸材料的应用空间。

## 具体实施方式

[0020] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0021] 本发明实施例公开了一种聚乳酸树脂,包括:聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂,其中,聚乳酸、聚 1,2-丙二醇己二酸酯和抗氧化剂的重量比为 100 : 10 ~ 40 : 0.3 ~ 1。

[0022] 上述聚乳酸组合中,聚乳酸作为基础组分,赋予材料较高的抗张强度及延展性,优选选用数均分子量为 50000 ~ 200000 道尔顿的聚乳酸,分子量较低的聚乳酸力学性能则较差,聚乳酸分子量过高则使其粘度过高,加工时难以与聚 1,2-丙二醇己二酸酯共混。

[0023] 上述聚乳酸树脂中的聚 1,2-丙二醇己二酸酯是改性剂,与聚乳酸共混后提高材

料的韧性。聚 1,2-丙二醇己二酸酯是脂肪族聚酯,分子链柔性好,使用其作为共混材料加入原料中可以提高聚乳酸的柔韧性;同时,聚 1,2-丙二醇己二酸酯是一种透明材料且与聚乳酸的折光指数相近,因而将其与聚乳酸共混后仍可保持较高的透明度;并且,聚 1,2-丙二醇己二酸酯是一种可完全生物降解的化合物,因而将其与聚乳酸共混后的材料仍可完全生物降解。因此,使用聚 1,2-丙二醇己二酸酯作为聚乳酸的改性剂可在提高聚乳酸韧性的同时不影响材料原有的透明性和完全生物降解性。

[0024] 聚 1,2-丙二醇己二酸酯与聚乳酸的重量比为 10 ~ 40 : 100,优选为 20 ~ 30 : 100,聚 1,2-丙二醇己二酸酯含量的提高有利于提高聚乳酸树脂的抗冲击性,但含量过高则使共混后的材料强度显著下降。优选选用数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿的聚 1,2-丙二醇己二酸酯。分子量过高的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的粘度过大,加工时难以与聚乳酸共混,并且分子量过高也会降低组合物的断裂伸长率;聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的分子量过低则类似小分子增塑剂,容易迁移至材料表面,影响材料的使用寿命。

[0025] 向聚乳酸和聚 1,2-丙二醇己二酸酯的混合体系中加入抗氧剂后,抗氧剂可与聚乳酸和聚 1,2-丙二醇己二酸酯因光引发或热引发生成的自由基发生反应,进而防止上述聚合物在紫外线长期照射或高温时发生自由基解聚,消除紫外线对聚乳酸树脂制品的氧化破坏,提高材料的耐热性和耐候性。聚乳酸树脂中抗氧剂与聚乳酸的重量比为 100 : 0.3 ~ 1。

[0026] 本发明使用的抗氧剂优选选用四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的混合物,上述两种化合物并用后可明显提升抗氧效果,并且上述两种化合物适合该共混体系的加工温度。抗氧剂中四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的重量比优选为 1 : 1.5 ~ 2.5,更优选为 1 : 2。

[0027] 本发明还提供了上述聚乳酸树脂的制备方法,包括:

[0028] 将 100 份聚乳酸与 0.3 ~ 1 份的抗氧剂混合均匀后加入 10 ~ 40 份聚 1,2-丙二醇己二酸酯,将加入聚 1,2-丙二醇己二酸酯后混合物在 130℃ ~ 180℃ 共混挤出,得到聚乳酸树脂。

[0029] 对于聚乳酸和抗氧剂的混合方式可以为本领域技术人员熟知的方法,如在搅拌机中混合,本发明对比并无特别限制;对于将聚乳酸和聚 1,2-丙二醇己二酸酯的共混挤出的方法可以为本领域技术人员熟知的方法,优选在双螺杆挤出机中共混挤出,更优选设置挤出机一区温度为:130℃ ~ 150℃,二区温度为 140℃ ~ 180℃,三区温度为 145℃ ~ 190℃,四区温度为 150℃ ~ 195℃,五区温度为 160℃ ~ 195℃,六区温度为 160℃ ~ 190℃,七区温度为 150℃ ~ 190℃,机头温度为 145℃ ~ 175℃,螺杆转速优选设为 100rpm ~ 300rpm,挤出造粒后得到聚乳酸树脂。

[0030] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的聚乳酸树脂及其制备方法进行描述。以下实施例中的聚乳酸均由浙江海正生物材料股份有限公司,型号为 EVODE201;聚 1,2-丙二醇己二酸酯均由中国科学院长春应用化学研究所提供,以下实施例中使用的聚 1,2-丙二醇己二酸酯均是由如下方法制备的:

[0031] 以 1,2-丙二醇与己二酸或己二酸酐在催化剂作用下缩聚反应制备,通过控制反应温度、反应时间和压力获得不同数均分子量的聚 1,2-丙二醇己二酸酯。

[0032] 抗氧化剂 1010 由北京极易化工有限公司提供的, 型号为 JY-1010, 抗氧化剂 168 由北京极易化工有限公司提供, 型号为 JY-168 ; 以下实施例中拉伸性能是 GB/T 1010. 3-2006 的标准进行测试的 ; 抗冲击强度是按照 ASTM D-256 的标准进行测试的 ; 透光率及雾度是以厚度为 0. 04mm 的材料进行的测试。

[0033] 实施例 1

[0034] 1、按重量称取如下组分 :

[0035]	聚乳酸	100g
[0036]	数均分子量为 800 的聚 1, 2- 丙二醇己二酸酯	33g
[0037]	抗氧化剂 1010	0. 2g
[0038]	抗氧化剂 168	0. 3g

[0039] 2、将上述聚乳酸与抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 168 混合均匀后加入搅拌机中混合 5 分钟, 将混合后的原料加入双螺杆挤出机中, 挤出过程中挤出机侧线用蠕动泵定量加入上述聚 1, 2- 丙二醇己二酸酯, 设置挤出机参数列于表 1, 挤出造粒后得到聚乳酸树脂, 测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率, 测试结果列于表 2。

[0040] 实施例 2

[0041] 1、按重量称取如下组分 :

[0042]	聚乳酸	100g
[0043]	数均分子量为 800 的聚 1, 2- 丙二醇己二酸酯	18g
[0044]	抗氧化剂 1010	0. 16g
[0045]	抗氧化剂 168	0. 34g

[0046] 2、此道工序与实施例 1 相同, 挤出机工艺参数列于表 1, 挤出造粒后得到聚乳酸树脂, 测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率, 测试结果列于表 2。

[0047] 实施例 3

[0048] 1、按重量称取如下组分 :

[0049]	聚乳酸	100g
[0050]	数均分子量为 1500 的聚 1, 2- 丙二醇己二酸酯	40g
[0051]	抗氧化剂 1010	0. 1g
[0052]	抗氧化剂 168	0. 2g

[0053] 2、此道工序与实施例 1 相同, 挤出机工艺参数列于表 1, 挤出造粒后得到聚乳酸树脂, 测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率, 测试结果列于表 2。

[0054] 实施例 4

[0055] 1、按重量称取如下组分 :

[0056]	聚乳酸	100g
[0057]	数均分子量为 900 的聚 1, 2- 丙二醇己二酸酯	26g
[0058]	抗氧化剂 1010	0. 16g
[0059]	抗氧化剂 168	0. 34g

[0060] 2、此道工序与实施例 1 相同, 挤出机工艺参数列于表 1, 挤出造粒后得到聚乳酸树脂, 测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率, 测试结果列于表 2。

[0061] 实施例 5

[0062] 1、按重量称取如下组分：

[0063]	聚乳酸	100g
[0064]	数均分子量为 3000 的聚 1,2-丙二醇己二酸酯	11g
[0065]	抗氧化剂 1010	0.35g
[0066]	抗氧化剂 168	0.65g

[0067] 2、此步工序与实施例 1 相同，挤出机工艺参数列于表 1，挤出造粒后得到聚乳酸树脂，测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率，测试结果列于表 2。

[0068] 实施例 6

[0069] 1、按重量称取如下组分：

[0070]	聚乳酸	100g
[0071]	数均分子量为 900 的聚 1,2-丙二醇己二酸酯	30g
[0072]	抗氧化剂 1010	0.2g
[0073]	抗氧化剂 168	0.3g

[0074] 2、此步工序与实施例 1 相同，挤出机工艺参数列于表 1，挤出造粒后得到聚乳酸树脂，测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率，测试结果列于表 2。

[0075] 实施例 7

[0076] 1、按重量称取如下组分：

[0077]	聚乳酸	100g
[0078]	数均分子量为 1500 的聚 1,2-丙二醇己二酸酯	24g
[0079]	抗氧化剂 1010	0.15g
[0080]	抗氧化剂 168	0.35g

[0081] 2、此步工序与实施例 1 相同，挤出机工艺参数列于表 1，挤出造粒后得到聚乳酸树脂，测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率，测试结果列于表 2。

[0082] 实施例 8

[0083] 1、按重量称取如下组分：

[0084]	聚乳酸	100g
[0085]	数均分子量为 25000 聚 1,2-丙二醇己二酸酯	16g
[0086]	抗氧化剂 1010	0.16g
[0087]	抗氧化剂 168	0.34g

[0088] 2、此步工序与实施例 1 相同，挤出机工艺参数列于表 1，挤出造粒后得到聚乳酸树脂，测试聚乳酸树脂的力学性能及透光率，测试结果列于表 2。

[0089] 表 1 实施例 1 ~ 9 中挤出机工艺参数

[0090]

实施例	一区 温度	二区 温度	三区 温度	四区 温度	五区 温度	六区 温度	七区 温度	机头 温度	螺杆 转速
1	150℃	180℃	170℃	170℃	160℃	160℃	160℃	155℃	200rpm
2	150℃	170℃	180℃	190℃	190℃	180℃	175℃	170℃	200rpm
3	130℃	140℃	145℃	150℃	160℃	160℃	150℃	145℃	300rpm
4	150℃	180℃	170℃	170℃	160℃	160℃	160℃	155℃	200rpm
5	150℃	180℃	190℃	195℃	195℃	185℃	180℃	175℃	200rpm
6	150℃	180℃	170℃	180℃	175℃	160℃	160℃	155℃	200rpm

[0091]

7	150℃	170℃	180℃	170℃	160℃	165℃	165℃	160℃	200rpm
8	150℃	180℃	170℃	170℃	170℃	160℃	160℃	155℃	200rpm

[0092] 表 2 聚乳酸树脂力学性能及透光率测试结果

[0093]

	拉伸强度	断裂伸长率	缺口冲击强度	透光率	雾度
实施例 1	28.2MPa	508%	106.5KJ/m <sup>2</sup>	87%	9.8%
实施例 2	29.7MPa	420%	126.4KJ/m <sup>2</sup>	90%	7.8%
实施例 3	18.3MPa	380%	77.2KJ/m <sup>2</sup>	87%	9.9%
实施例 4	29.1MPa	456%	90.5KJ/m <sup>2</sup>	88%	9.1%
实施例 5	45.8MPa	104%	66.9KJ/m <sup>2</sup>	90%	7.7%
实施例 6	23.8MPa	420%	75KJ/m <sup>2</sup>	88%	9.2%
实施例 7	29.5MPa	420%	102.9KJ/m <sup>2</sup>	89%	8.6%
实施例 8	28.5MPa	170%	19.2KJ/m <sup>2</sup>	89%	8.6%

[0094] 由上述结果可知,本发明提供的聚乳酸树脂韧性较好,抗冲击强度可达到 126.4KJ/m<sup>2</sup>,同时材料具有较高的透明度,由于组合物中的聚乳酸和聚 1,2-丙二醇己二酸酯均具有完全生物降解性,因此本发明提供的聚乳酸树脂在提高韧性、保持透明度的同时保证了组合物的完全生物降解性,使聚乳酸材料拥有更广阔的应用空间。

[0095] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。



[0096] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。