



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115819940 B

(45) 授权公告日 2024.02.20

(21) 申请号 202211512473.0 C08K 5/1545 (2006.01)
(22) 申请日 2022.11.28 C08K 5/13 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 C08K 5/1539 (2006.01)
申请公布号 CN 115819940 A C08K 5/20 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
(43) 申请公布日 2023.03.21 B29C 48/00 (2019.01)
(73) 专利权人 苏州和塑美科技有限公司 (56) 对比文件
地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区 CN 101622310 A, 2010.01.06
若水路388号D901 CN 102675577 A, 2012.09.19
(72) 发明人 孙浩 台启龙 赵进文 伍陈诚 CN 104312121 A, 2015.01.28
何明山 FR 3098443 A1, 2021.01.15
(74) 专利代理机构 杭州知闲专利代理事务所 审查员 谢松
(特殊普通合伙) 33315
专利代理师 朱朦琪
(51) Int. Cl.
C08L 67/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法及其产品和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,包括:S1:将聚乳酸与环状多元醇共混均匀后挤出造粒得到改性聚乳酸母粒;环状多元醇选自葡萄糖酸内酯、肌醇、核糖酸-1,4-内酯中的一种或多种;S2:将改性聚乳酸母粒与复合改性剂混炼均匀后得到的混合物通过主喂料口加入挤出机,再将催化剂和可选择性加入的加工助剂通过侧喂料口加入,挤出造粒得到高透明高韧性改性聚乳酸材料;复合改性剂包括苯酚类改性剂和酸酐类改性剂。本发明制备得到的改性聚乳酸材料兼具高透明度与高韧性,且可完全生物降解,尤其适合应用于制备薄膜包装材料。

1. 一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
- S1:将聚乳酸与环状多元醇共混均匀后挤出造粒得到改性聚乳酸母粒;
- 所述环状多元醇选自葡萄糖酸内酯、肌醇、核糖酸-1,4-内酯中的一种或多种;
- 所述聚乳酸选自丰原集团的低光纯FY804;
- 所述聚乳酸的光学纯度为90~96%;
- 聚乳酸与环状多元醇的质量比为3~9:1;
- S2:将所述改性聚乳酸母粒与复合改性剂混炼均匀后得到的混合物通过主喂料口加入挤出机,再将催化剂和可选择性加入的加工助剂通过侧喂料口加入,挤出造粒得到所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料;
- 所述复合改性剂包括苯酚类改性剂和酸酐类改性剂;
- 所述苯酚类改性剂选自间苯二酚和/或间苯三酚;
- 所述酸酐类改性剂选自邻苯二甲酸酐;
- 苯酚类改性剂和酸酐类改性剂的质量比为1~3:1;
- 改性聚乳酸母粒与复合改性剂的质量比为7~9:1;
- 按重量份计,原料组成包括:
- | | |
|---------|---------|
| 改性聚乳酸母粒 | 88~90份; |
| 复合改性剂 | 10~12份; |
| 催化剂 | 0.5~3份; |
| 加工助剂 | 0~3份。 |
2. 根据权利要求1所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,其特征在于,聚乳酸与环状多元醇的质量比为4~7:1。
3. 根据权利要求1所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述挤出造粒,挤出温度为150~180℃,螺杆转速为300~500rpm,长径比为50~64。
4. 根据权利要求1所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中:
- 所述催化剂选自钛酸酯和/或锆酸酯;
- 所述加工助剂包括润滑剂。
5. 根据权利要求1所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中:
- 所述挤出造粒,挤出温度为180~200℃,螺杆转速为300~500rpm,长径比为50~64。
6. 一种根据权利要求1~5任一项所述的方法制备的高透明高韧性改性聚乳酸材料。
7. 一种根据权利要求6所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料在薄膜包装材料中的应用。

一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法及其产品和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及全生物降解材料的技术领域,尤其涉及一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法及其产品在薄膜包装材料中的应用。

背景技术

[0002] 由于科技水平的不断提高,人们的生活水平也在不断上升,塑料制品的消耗量也越来越大,但是处理它们的废品相当麻烦,焚烧会产生大量的二氧化碳以及有毒气体,填埋又会对土地资源造成严重的浪费,所以使用可降解材料成了一种很理想的方案。

[0003] 目前随着禁塑令的推行,常见的薄膜包装材料正在逐步替换成可降解材料,比如食品包装、购物袋、垃圾袋等,除了满足正常使用要求之外,用户也有了别的功能性要求,比如透明度,而聚乳酸(PLA)就是一种具有良好降解性的高透明材料,它同时具备了100%生物来源和100%生物可降解两大特性,对环保的优势极为明显,具有非常广阔的应用前景,但是PLA本身脆性较大,单独吹膜没有应用价值,一般都会添加增韧剂或者增塑剂进行改性,但是增韧剂的加入会影响透明度,从而无法兼具高透明度与高韧性。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明公开了一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,制备得到的产品兼具高透明度与高韧性,且可完全生物降解,尤其适合应用于制备薄膜包装材料。

[0005] 具体技术方案如下:

[0006] 一种高透明高韧性改性聚乳酸材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1:将聚乳酸与环状多元醇共混均匀后挤出造粒得到改性聚乳酸母粒;

[0008] 所述环状多元醇选自葡萄糖酸内酯、肌醇、核糖酸-1,4-内酯中的一种或多种;

[0009] S2:将所述改性聚乳酸母粒与复合改性剂混炼均匀后得到的混合物通过主喂料口加入挤出机,再将催化剂和可选择性加入的加工助剂通过侧喂料口加入,挤出造粒得到所述的高透明高韧性改性聚乳酸材料;

[0010] 所述复合改性剂包括苯酚类改性剂和酸酐类改性剂。

[0011] 本发明公开的制备方法,首先对利用环状多元醇对聚乳酸进行改性处理,再将得到的改性PLA母粒与特殊的复合改性剂进行共混,最后再进行挤出造粒。经试验发现,本发明中改性处理尤为关键,步骤S1中,采用特殊环状结构的环状多元醇作为改性剂,若将改性剂替换为本领域的常规选择,如直链三元醇甘油,对PLA的增韧性能的改进极其有限;步骤S2中,用预混的方式让两种不同官能团的改性剂如链条般均匀分散在S1改性后所得的环状立体空间结构里再经过催化剂作用,制备得到兼具高韧性与高透明的聚乳酸材料;经试验发现,相对于复合改性剂,若采用单一改性剂,力学性能与透明度均出现了明显下降。

[0012] 步骤S1中:

[0013] 优选的,所述聚乳酸的光学纯度为90~96%;经试验发现,采用该原料制备得到的改性聚乳酸材料的透明度更高。

[0014] 优选的,聚乳酸与环状多元醇的质量比为3~9:1;进一步优选为4~7:1;更优选为4:1。

[0015] 进一步优选,所述环状多元醇选自葡萄糖酸内酯。

[0016] 步骤S1中,所述挤出造粒,挤出温度为150~180℃,螺杆转速为300~500rpm,长径比为50~64。

[0017] 经所述挤出造粒后得到的改性聚乳酸母粒,熔融指数不高于1g/10min。经试验发现,若加工工艺不合适,会显著影响最终制备的产品的力学性能。

[0018] 步骤S2中:

[0019] 所述苯酚类改性剂选自间苯二酚和/或间苯三酚;

[0020] 所述酸酐类改性剂选自邻苯二甲酸酐;

[0021] 优选的,苯酚类改性剂和酸酐类改性剂的质量比为1~3:1;进一步优选为1:1。

[0022] 优选的,改性聚乳酸母粒与复合改性剂的质量比为7~9:1;进一步优选为7.3:1。

[0023] 步骤S2中:

[0024] 所述催化剂选自钛酸酯和/或锆酸酯;

[0025] 所述加工助剂包括润滑剂,选自本领域的常见种类,如芥酸酰胺、油酸酰胺等。

[0026] 步骤S2中,所述挤出造粒,挤出温度为180~200℃,螺杆转速为300~500rpm,长径比为50~64。

[0027] 经试验发现,步骤S2中的混合物在挤出机主喂料口到侧喂料口发生熔融共混,使其混合均匀;熔融混合物料中的改性剂在催化剂的作用下从侧喂料口到口模位置发生酯化和乙酰化反应,生成芳香烃聚酯,反应生成的聚酯由于分子量增大,进一步削弱了PLA分子链间的作用力,同时阻碍PLA的结晶,增加其韧性和透明度。经试验发现,若采用将复合改性剂与混合物一起从主喂料口加入的形式,将导致制品性能下降。这可能是由于两种改性剂先酯化再共混产生的大分子更难进入PLA的分子链之间,增塑作用无法发挥。

[0028] 优选的,步骤S2中,按重量份计,原料组成包括:

	改性聚乳酸母粒	88~90 份;
	复合改性剂	10~12 份;
[0029]	催化剂	0.5~3 份;
	加工助剂	0~3 份。

[0030] 本发明还公开了根据上述方法制备的改性聚乳酸材料,兼具高韧性与高透明度,且雾度低,尤其适合在薄膜包装材料中的应用。

[0031] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0032] 本发明以聚乳酸为基材,通过两步挤出工艺,并在每步挤出造粒时加入特殊的助剂,制备得到兼具高韧性与高透明度的改性聚乳酸材料;透光率大于92%,雾度低于5.0%;且断裂伸长率高、冲击强度高,尤其适合应用于制备薄膜包装材料。

具体实施方式

[0033] 为了更好地理解上述技术方案,下面结合实施例和对比例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。以下如无特别说明,所有的原料用量均按质量份计。

[0034] 实施例1

[0035] S1、将聚乳酸70份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯18份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0036] S2、将改性聚乳酸母粒、间苯二酚6份与邻苯二甲酸酐6份加入到搅拌机中,搅拌均匀,得到混合物;

[0037] S3、将S2所得混合物通过主喂料加入双螺杆挤出机,将2份钛酸酯和1份芥酸酰胺通过侧喂料加入双螺杆挤出机,挤出机一区到十五区的温度为180~200℃,模头温度为190℃,长径比60,挤出造粒,制备得到改性聚乳酸材料。

[0038] 本实施例中采用的基材FY804,断裂伸长率为14%,冲击强度为2.5kJ/m²,透光率为92%,雾度为3%。

[0039] 实施例2

[0040] S1、将聚乳酸77份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯11份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0041] 步骤S2~S3与实施例1中完全相同。

[0042] 实施例3

[0043] S1、将聚乳酸79份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯9份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0044] 步骤S2~S3与实施例1中完全相同。

[0045] 实施例4~5

[0046] 制备工艺与实施例1中基本相同,区别仅在于将步骤S1中加入的18份葡糖酸内酯分别替换为等质量份的肌醇、核糖酸-1,4-内酯。

[0047] 实施例6

[0048] S1、将聚乳酸71份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯18份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0049] S2、将改性聚乳酸母粒与间苯二酚5.5份与邻苯二甲酸酐5.5份加入到搅拌机中,搅拌均匀,得到混合物;

[0050] S3、将S2所得混合物通过主喂料加入双螺杆挤出机,将2份钛酸酯和1份芥酸酰胺通过侧喂料加入双螺杆挤出机,挤出机一区到十五区的温度为180~200℃,模头温度为190℃,长径比60;挤出造粒,制备得到改性聚乳酸材料。

[0051] 实施例7

[0052] S1、将聚乳酸78份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯11份经搅拌机混合均匀

后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0053] 步骤S2~S3与实施例6中完全相同。

[0054] 实施例8

[0055] S1、将聚乳酸80份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯9份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0056] 步骤S2~S3与实施例6中完全相同。

[0057] 实施例9

[0058] S1、将聚乳酸72份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯18份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0059] S2、将改性聚乳酸母粒与间苯三酚5份与邻苯二甲酸酐5份加入到搅拌机中,搅拌均匀,得到混合物;

[0060] S3、将S2所得混合物通过主喂料加入双螺杆挤出机,将2份钛酸酯和1份芥酸酰胺通过侧喂料加入双螺杆挤出机,挤出机一区到十五区的温度为180~200℃,模头温度190℃,长径比60;挤出造粒,制备得到改性聚乳酸材料。

[0061] 实施例10

[0062] S1、将聚乳酸79份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯11份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0063] 步骤S2~S3与实施例9中完全相同。

[0064] 实施例11

[0065] S1、将聚乳酸81份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯9份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0066] 步骤S2~S3与实施例9中完全相同。

[0067] 对比例1

[0068] S1、将聚乳酸65份(丰原集团,低光纯FY804)、葡糖酸内酯21份经搅拌机混合均匀后从主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机一区到十区的温度为150~180℃,模头温度为160℃,螺杆转速350rpm,长径比40;挤出造粒制备得到改性聚乳酸母粒;

[0069] S2、将改性聚乳酸母粒与间苯二酚7份与邻苯二甲酸酐7份加入到搅拌机中,搅拌均匀,得到混合物。

[0070] S3、将S2所得混合物通过主喂料加入双螺杆挤出机,将2份钛酸酯和1份芥酸酰胺通过侧喂料加入双螺杆挤出机,挤出机一区到十五区的温度为180~200℃,模头温度为190℃,长径比60;挤出造粒,制备得到改性聚乳酸材料。

[0071] 对比例2

[0072] 制备工艺与实施例1基本相同,区别仅在于将步骤S1中加入的70份聚乳酸替换为等质量份的高光纯FY801。

[0073] 对比例3

[0074] 制备工艺与实施例1基本相同,区别仅在于将步骤S1中加入的18份葡糖酸内酯替换为等质量份丙三醇。

[0075] 对比例4

[0076] 制备工艺与实施例1基本相同,区别仅在于将步骤S2中加入的等质量的12份复合改性剂替换为间苯二酚10份与邻苯二甲酸酐2份。

[0077] 对比例5

[0078] 制备工艺与实施例1基本相同,区别仅在于将步骤S2中加入的12份复合改性剂替换为间苯二酚12份。

[0079] 对比例6

[0080] 制备工艺与实施例1基本相同,区别仅在于将步骤S2中加入的12份复合改性剂替换为邻苯二甲酸酐12份。

[0081] 对比例7

[0082] 制备工艺与实施例1基本相同,区别仅在于步骤S3中,将S2所得混合物与2份钛酸酯和1份芥酸酰胺均通过主喂料加入双螺杆挤出机,挤出工艺与实施例1中完全相同。

[0083] 将各实施例和对比例分别制备得到的改性高透明高韧性聚乳酸材料的各项性能数据列于下表1中。

[0084] 其中,断裂伸长率的测试参考标准为ISO 527-2:2012;

[0085] 冲击强度的测试参考标准为GB/T 1043.1;

[0086] 透光率的测试参考标准GB/T 2410-2008;

[0087] 雾度的测试参考标准GB/T 2410-2008。

[0088] 表1

编号	断裂伸长率	冲击强度 kJ/m ²	透光率	雾度
实施例 1	325%	21.5	93.1%	4.2%
实施例 2	300%	18.7	93.6%	3.8%
实施例 3	270%	16.5	94.3%	3.2%
实施例 4	291%	16.8	92.7%	3.5%
实施例 5	303%	19.2	91.6%	4.7%
实施例 6	315%	20.4	92.7%	4.5%
实施例 7	293%	17.5	93.2%	4.1%
实施例 8	264%	15.2	93.8%	3.5%
实施例 9	302%	18.9	92.8%	4.7%
实施例 10	280%	16.2	93.1%	4.0%
实施例 11	253%	14.8	93.6%	3.3%
对比例 1	319%	20.2	82.3%	8.8%
对比例 2	322%	21.7	84.8%	8.2%
对比例 3	86%	5.2	92.9%	3.9%
对比例 4	261%	14.1	90.2%	5.2%
对比例 5	193%	9.2	88.6%	6.0%
对比例 6	196%	10.6	87.4%	6.9%
对比例 7	273%	16.8	91.1%	4.5%

[0089] 以上实施例旨在帮助理解本发明方法及关键点。本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

[0090]

[0091] 以上实施例旨在帮助理解本发明方法及关键点。本说明书内容不应理解为对本发明的限制。