



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108602945 B

(45)授权公告日 2020.05.15

(21)申请号 201780009096.X

(22)申请日 2017.02.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108602945 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(30)优先权数据
62/289,432 2016.02.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/015927 2017.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/136373 EN 2017.08.10

(73)专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司
地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 G·B·肯尼翁 A·P·姆加亚
B·拉玛林加姆 昌正緬

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 祁丽 于辉

(51)Int.Cl.
C08G 63/91(2006.01)
C08G 63/06(2006.01)
C08L 67/08(2006.01)

(56)对比文件
US 2007036855 A1,2007.02.15,说明书第
0022-0055段以及表2.

CN 101851326 A,2010.10.06,说明书第
0013-0014段.

CN 101104680 A,2008.01.16,说明书第1页
末段至第2页首段.

CN 1817939 A,2006.08.16,说明书全文.
WO 2009058367 A1,2009.05.07,说明书全
文.

审查员 岳瑞娟

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

聚乳酸与天然油的酯交换

(57)摘要

公开了已与二醇和至少一种天然油进行酯交换的酯交换的聚乳酸产物。与未改性的聚乳酸相比,所述酯交换的聚乳酸产物令人惊讶地具有改进的性质,包括:在室温下为液体状态,降低的熔融温度和在各种溶剂中增大的溶解性。还公开了所述酯交换的聚乳酸产物的制备方法。所述酯交换的聚乳酸产物制备经济,并且包含高含量的可再生资源。此外,所述产物是可生物降解的。

1. 由包含如下组分的反应混合物的反应得到的具有一个或多个端羟基的酯交换的聚乳酸产物:

- a) 基于反应混合物的总重量,以50重量%至85重量%的量存在的聚乳酸;
- b) 基于所述反应混合物的总重量,以13重量%至30重量%的量存在的至少一种天然油;
- c) 基于所述反应混合物的总重量,以2重量%至36重量%的量存在的二醇;和
- d) 任选存在的酯交换催化剂。

2. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中所述酯交换的聚乳酸具有每克酯交换的聚乳酸10-600毫克KOH的羟值。

3. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中所述酯交换的聚乳酸具有每克酯交换的聚乳酸40-600毫克KOH的羟值。

4. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中所述二醇选自由下述组成的组:二乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、新戊二醇、丙二醇、二丙二醇、己二醇、乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丁二醇、聚四氢呋喃和它们的任意混合物。

5. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中基于所述反应混合物的总重量,所述聚乳酸以50重量%至80重量%的量存在。

6. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中所述至少一种天然油选自由下述组成的组:大豆油、蓖麻油、芥花籽油、向日葵油、红花油、玉米油、花生油、杏仁油、橄榄油、椰子油、棕榈油、妥尔油和它们的任意混合物。

7. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中在组分a)中的所述聚乳酸包括具有2,000至200,000的数均分子量的聚乳酸。

8. 如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物,其中所述聚乳酸产物具有至少两个端羟基。

9. 包含如权利要求1所述的酯交换的聚乳酸产物的组合物。

10. 将聚乳酸酯交换的方法,包括下述步骤:

a) 将二醇、聚乳酸和任选存在的酯交换催化剂组合到一起以形成反应混合物,并将其加热至第一温度以形成熔融的反应混合物;

b) 向所述熔融的反应混合物添加至少一种天然油,加热至大于所述第一温度的第二温度,并保持所述第二温度一定时间;

c) 加热至大于所述第二温度的第三温度,并保持第三温度一定时间;

d) 加热至大于所述第三温度的第四温度,并保持第四温度一定时间;和

e) 冷却反应混合物,并收集酯交换的聚乳酸反应产物。

11. 如权利要求10所述的方法,其中步骤a)中的聚乳酸的量占步骤a)和b)组合的总重量的50重量%至85重量%。

12. 如权利要求10所述的方法,其中步骤a)中的聚乳酸的量占步骤a)和b)组合的总重量的50重量%至80重量%。

13. 如权利要求10所述的方法,其中步骤b)中的天然油的量占步骤a)和b)组合的总重量的13重量%至30重量%。

14. 如权利要求10所述的方法,其中步骤a)中的聚乳酸包含数均分子量为2,000至200,

000的聚乳酸。

15. 如权利要求10所述的方法,其中步骤a)中的二醇以步骤a)和b)组合的总重量的2重量%至36重量%的量存在。

16. 如权利要求10所述的方法,其中步骤b)中的至少一种天然油选自由下述组成的组:大豆油、蓖麻油、芥花籽油、向日葵油、红花油、玉米油、花生油、杏仁油、橄榄油、椰子油、棕榈油、妥尔油和它们的任意混合物。

17. 如权利要求10所述的方法,其中步骤a)中的酯交换催化剂为钛醇盐。

18. 如权利要求17所述的方法,其中所述酯交换催化剂为钛(IV)酸四丁酯。

19. 如权利要求10所述的方法,其中所述酯交换的聚乳酸具有每克酯交换的聚乳酸10-600毫克KOH的羟值。

20. 如权利要求10所述的方法,其中步骤a)中的二醇选自由下述组成的组:二乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、新戊二醇、丙二醇、二丙二醇、己二醇、乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丁二醇、聚四氢呋喃和它们的任意混合物。

聚乳酸与天然油的酯交换

技术领域

[0001] 本发明一般涉及聚合物的酯交换,更特别涉及聚合物聚乳酸与天然油的酯交换。

[0002] 发明背景

[0003] 在过去,一些类型的聚合物骨架已经与某些天然油(如蓖麻油和大豆油)进行酯交换。这些聚合物骨架不包括聚乳酸骨架。聚乳酸骨架已经酯交换二醇或己内酯。在这两种情况下,期望酯交换方法将导致具有改进性质的聚合物。

[0004] 聚乳酸是一种可生物降解的固体热塑性脂肪族聚酯,其衍生自可再生资源如玉米淀粉;木薯根、薯片或淀粉;或衍生自甘蔗。因为它是可生物降解和可再生的,因此已经有兴趣扩大其用途。在结构上,它是具有重复单元 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 的聚酯,因而其不是多元酸。其已被用于制造用于食品包装的密封膜、用于酸奶的杯子、生物医学设备和其他应用。在更多产品中使用聚乳酸的一个限制是所述聚合物是固体但缺乏韧性,因此其有用性受到限制。聚乳酸通常具有小于10%的断裂伸长率。另外,它在许多所需溶剂中具有低溶解度,并且溶解后往往具有太高的粘度而不适用于一些应用。因此,已经探索了增强所述聚合物的弱物理性质的方法。例如,已经将它与聚碳酸酯混合或与乙二醇、1,3-丙二醇和聚己内酯进行酯交换以试图降低其粘度,增加其柔韧性和改变其溶解度。将聚乳酸与其它化合物共混的问题之一是这引入了将可提取组分(extractable)添加到配制物中的可能性,这特别在医学或食品包装应用中可能是不希望的。可提取组分的水平可能提出安全性和监管问题。聚乳酸与聚碳酸酯的酯交换反应不能在最终产物中产生期望的柔韧性,并且生产成本太高。间羟基酸(如扁桃酸)的使用已经用于某些专门的医学应用,但是对于工业用途而言太昂贵。与己内酯的酯交换也是如此;对于工业用途来说,它太昂贵,并且己内酯的可得性低。

[0005] 期望使用可生物降解的、容易获得的可再生资源制备聚合的、酯交换的聚乳酸产物及其制备方法,其中所制备的产物在室温下可以是低粘度的液体。在其他变型中,所制备的产物在室温下可以是蜡状固体。所制备的产物的制备相对便宜。

发明内容

[0006] 一般而言,本发明提供了已经与天然油如大豆油或蓖麻油进行酯交换的聚乳酸及其制备方法。

[0007] 在一个实施方式中,本发明为由包含下述组分的反应混合物的反应得到的酯交换的聚乳酸产物:a) 聚乳酸;b) 至少一种天然油;c) 二醇;和d) 任选存在的酯交换反应催化剂。

[0008] 在一个实施方式中,本发明为由包含下述组分的反应混合物的反应得到的酯交换的聚乳酸产物:a) 基于反应混合物的总重量,以50至85重量%的量存在的聚乳酸;b) 基于所述反应混合物的总重量,以13至30重量%的量存在的至少一种天然油;c) 基于所述反应混合物的总重量,以2至36重量%的量存在的二醇;和d) 任选存在的酯交换反应催化剂。

[0009] 在另一个实施方式中,本发明为将聚乳酸酯交换的方法,其包括下述步骤:a) 至少将二醇、聚乳酸和任选存在的酯交换反应催化剂组合到一起以形成反应混合物,并将其加

热至低于所述反应混合物组分的降解温度但足以形成熔融的反应混合物的温度；b) 向熔融的反应混合物添加至少一种天然油，并混合直到基本上均匀；c) 将基本上均匀的混合物的温度升高至足以进行酯交换反应的温度高度，并将所述基本上均匀的混合物保持在该温度或高于该温度，直到酯交换反应完成至期望程度；和d) 将反应混合物冷却至适宜的温度，以处理和收集酯交换的聚乳酸产物。

[0010] 在另一个实施方式中，本发明为将聚乳酸酯交换的方法，其包括下述步骤：a) 将二醇、聚乳酸和酯交换反应催化剂组合到一起以形成反应混合物，并将其加热至至少150°C、例如150至180°C的温度，以形成熔融的反应混合物；b) 向所述熔融的反应混合物添加至少一种天然油，并将温度升高至至少170°C、例如170至195°C，并将该温度保持适合的反应时间，例如3小时；c) 将温度升高至至少190°C、例如190至215°C，并将该温度保持适合的反应时间，例如4小时；d) 将温度升高至至少210°C、例如210至245°C，并将该温度保持适合的反应时间，例如至少7小时；和e) 将反应混合物冷却至适宜的温度，以处理和收集酯交换的聚乳酸产物。

[0011] 所公开的化合物包括任何和所有的异构体和立体异构体。通常，除非另外明确说明，否则所公开的材料和方法可替换地阐述成包含在此公开的任何适合的组分、部分或步骤，由其组成或基本上由其组成。可另外或替换地阐述所公开的材料和方法，以避免或基本上不含现有技术组合中使用的或者对实现本发明的功能和/或目的来说不是必需的任何组分、材料、成分、助剂、部分、种类和步骤。

[0012] 当在此使用词语“约”时，其表示只要实现本发明的功能和/或目的，其修饰的量或者条件可以改变稍微超过所述数量。本领域技术人员理解，很少有时间完全研究所有范围的程度并且预期所公开的结果可能延伸、至少稍微、超过一个或多个所公开的界限。随后，在具有该公开的益处和理解在此公开的概念和实施方式的情况下，本领域技术人员无需创造性劳动即可研究超出所公开的界限，并且当发现实施方式没有任何出乎意料特征时，那些实施方式在本文所使用的术语“约”的含量范围内。

[0013] 根据优选实施方式的详细描述，本发明的这些和其他特征和优点对于本领域技术人员来说将变得更加明显。

附图说明

[0014] 无。

[0015] 优选实施方式的详细说明

[0016] 酯交换方法在本领域中已知用于各种反应性组分。在整个酯交换反应中，醇在催化剂存在下与酯反应，所述酯上的一个R基团与醇上的R基团交换： $R'-OH+R''-O-C(O)-R \rightarrow R''-OH+R'-O-C(O)-R$ 。酯交换反应尚未应用于使用天然油的聚乳酸。根据本发明方法进行的常规聚乳酸聚合物产生酯交换的聚乳酸聚合物。与聚乳酸相比，酯交换的聚乳酸聚合物具有期望的改进性质，如：在室温下为液体或蜡状固体状态，和在各种溶剂中改进的溶解性。

[0017] 根据本发明制备的酯交换的聚乳酸产物将可用于各种各样的应用。它可以与其他聚合物(包括聚氨酯)组合用于粘合剂、涂料、绝缘配制物、膜、作为聚烯烃膜的润湿剂，以及用作各种应用的层压材料，包括用于食品的软包装如果汁袋。酯交换的聚乳酸产物还可用于热熔性粘合剂；食品包装粘合剂和涂层；和医疗设备领域。

[0018] 下述定义用于整个本说明书和权利要求。天然油表示来源于自然界的油,其可以包括,例如:大豆油、蓖麻油、芥花籽油、向日葵油、红花油、玉米油、花生油、杏仁油、橄榄油、椰子油、棕榈油、妥尔油和它们的任意混合物。二醇是包括两个反应性羟基的任何结构。使用下述缩写:mg表示毫克,g表示克;mol表示摩尔;mmol表示毫摩尔;ml表示毫升,L表示升。术语“OH数量”表示聚合物的羟基值,其定义为将在1克含有游离羟基的试验聚合物的乙酰化中消耗的乙酸中和所需的氢氧化钾的毫克数。

[0019] 下述是根据本发明的酯交换方法的一般说明。至少将二醇、聚乳酸和任选存在的酯交换催化剂组合以形成反应混合物,并将该反应混合物加热至低于所述反应混合物组分的降解温度的温度,以形成熔融的反应混合物。将至少一种天然油添加至熔融的反应混合物,并在升高温度下混合直到基本上均匀。将基本上均匀的混合物的温度升高至足以进行酯交换的温度高度。将基本上均匀的反应混合物保持在该温度或高于该温度,直到酯交换完成至期望的程度。一旦酯交换完成至期望的程度,则将反应混合物冷却至适宜处理的温度,并收集酯交换的聚乳酸反应产物。通常,进行酯交换工艺直至反应混合物形成澄清、均匀且单层的产物。最初,熔融的反应混合物和天然油的组合形成双层的混合物。

[0020] 酯交换工艺在具有热控制、搅拌和冷凝器的反应器中进行。反应优选在非反应性气体如氮气的覆盖下进行,以在反应过程中排除氧气并有助于驱除反应过程中产生的水。冷凝器和搅拌过程起作用以防止在反应过程中不希望的二醇损失。在酯交换方法中,基于酯交换的产物的期望当量重量,选择使用的二醇的量。方法通过在催化剂存在下与二醇和天然油反应将聚乳酸聚合物转化为酯交换的聚乳酸产物。

[0021] 在一个实施方式中,作为第一步,向反应容器中加入所需量的二醇,然后加入任选存在的催化剂(如果需要),最后加入聚乳酸原料。整个反应过程优选在惰性气体覆盖下进行。酯交换催化剂可选自各种各样的催化剂,包括磷酸及其酯、磺酸如对甲苯磺酸;和硫酸。另外,碱催化的反应可以使用碱金属醇盐作为催化剂来进行,例如甲醇钠(CH_3ONa);碱金属氢氧化物,例如KOH或NaOH;或二月桂酸二丁基锡;或辛酸锡。在一些实施方式中,不使用酯交换催化剂。优选的酯交换催化剂是钛醇盐,例如钛(IV)酸四丁酯。聚乳酸原料的数均分子量没有特别限制,优选包含具有2,000至200,000、更优选10,000至100,000的数均分子量的聚乳酸。然后,将反应混合物在搅拌下加热至至少150°C的温度,例如150至180°C,以将聚乳酸熔融。只要温度足够大以形成熔融的反应混合物而反应组分没有热降解,就是足够的。一旦混合物完全熔融,则将天然油添加至反应混合物。然后,将反应混合物温度在搅拌下升高到至少170°C,例如170至195°C,持续适合的时间段,例如3小时。在3小时后,将温度升高至至少190°C,例如190至215°C,并保持额外的时间段,例如4小时。最后,将温度升高至至少210°C,例如210至245°C,并保持一段时间,例如至少7小时,直到得到澄清的均匀单层。反应混合物最初以两层混合物的形式开始,随着酯交换反应的进行,它变成澄清的单层。然后,将反应产物冷却到适宜的处理温度,并从反应容器中移出。该反应条件引起天然油分解为组分脂肪酸和甘油,然后将其与二醇一起酯交换成聚乳酸聚合物。发现来源于天然油的脂肪酸是作为侧链连接至所得到的聚乳酸产物。二醇和释放的甘油发现位于聚乳酸产物的末端,或者它们将聚乳酸链连接在一起。

[0022] 可用于本反应的二醇包括二乙二醇、具有400至2000道尔顿尺寸范围的聚丙二醇、具有400至2000道尔顿尺寸范围的聚乙二醇、新戊二醇、丙二醇、二丙二醇、己二醇、乙二醇、

2-甲基-1,3丙二醇、丁二醇和聚四氢呋喃。当甘油连接两个聚乳酸链时,额外的羟基还可以是酯交换反应的位点。使用适合量的二醇将导致聚酯的OH封端分布,其中甘油和脂肪酸结合到聚乳酸聚合物中。侧挂的脂肪酸降低所得到的聚乳酸聚合物的粘度,而聚乳酸骨架提供刚性。

[0023] 根据本发明制备的酯交换的聚乳酸产物具有在母体聚乳酸中不可获得的令人惊讶且有利的性质。例如,高分子量聚乳酸(如具有约160,000的数均分子量的聚乳酸)是在醋酸乙酯溶剂中不溶的固体。然而,根据本发明由其制备的酯交换的聚乳酸产物可以是高度可溶于醋酸乙酯的液体。根据本发明制备的酯交换的聚乳酸产物的可再生含量在至少70%的范围内。

[0024] 所公开的酯交换的聚乳酸产物优选具有10至600mg KOH/克、更优选40至600mg KOH/克的羟值。优选地,最终产物中的聚乳酸的重量百分比优选为基于整个产物重量的50至85重量%,更优选50至80重量%。优选地,作为甘油和脂肪酸引入最终产物的天然油的重量百分比优选为基于整个产物重量的13至30重量%。引入最终产物的二醇的量优选为基于整个产物重量的2至36重量%。

[0025] 测试方法

[0026] 使用本领域技术人员已知的标准方法,使用KOH滴定测量每个样品的羟值。结果表示为每克材料的KOH的mg。羟值是化学物质中游离羟基含量的量度,通常以相当于1克所述化学物质的羟基含量的以毫克计的氢氧化钾(KOH)的质量单位表示。用于测定羟值的分析方法传统上涉及在吡啶溶剂中用乙酸酐乙酰化所述物质的游离羟基。在反应完成之后,添加水,将剩余未反应的乙酸酐转化成醋酸,并使用氢氧化钾滴定来测定。

[0027] 根据制造商的说明,使用Brookfield DV-1+,使用转子27,测量产物的粘度。

[0028] 数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)通过使用二甲基乙酰胺(DMAc)作为溶剂和聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱法测定。多分散指数(PDI)计算为本领域技术人员已知的比率(Mw/Mn)。

[0029] 使用聚乳酸、大豆油和蓖麻油作为对照,使用热重分析(TGA)测定样品的热稳定性。通过使用TGA,我们能够测量各样品中5%重量损失的温度以进行稳定性测定。

[0030] 使用差示扫描量热法(DSC)测定各样品的熔融温度(Tm)和玻璃化转变温度(Tg)。DSC从-90°C向上运行。

实施例

[0031] 在第一实施例中,表示为Soybean-PLA-400,在500ml的装备有搅拌器、温度计、加热套、回流冷凝器和氮气冲洗入口的圆底烧瓶中加入如下:60g的二乙二醇(565.40毫摩尔),然后添加110g的80,000g/mol聚乳酸原料(1.375毫摩尔)。首先将催化剂钛(IV)酸四丁酯以0.1g/ml的浓度溶解在异丙醇中,然后将0.4ml的该溶液加入所述烧瓶中。在搅拌下,将反应混合物加热到150°C至165°C,以将聚乳酸熔融。整个反应是在氮气覆盖中运行。一旦溶液完全熔化,将30g大豆油(天然油)添加到反应混合物中,并将温度升高至170-180°C,在搅拌下保持该温度3小时。在3小时之后,将温度升高至190-200°C,并在搅拌下保持该温度另外4小时。在4小时之后,将温度升高至210-220°C,并在搅拌下保持该温度至少7小时或更长,直到反应产物在视觉上是透明的均匀单层。除去加热套,使产物冷却至适宜处理温度,

然后移出酯交换的聚乳酸产物。

[0032] 在第二实施例中,表示为Soybean-PLA-150,在500ml的装备有搅拌器、温度计、加热套、回流冷凝器和氮气冲洗入口的圆底烧瓶中加入如下:26g的二乙二醇(245.00毫摩尔),然后添加110g的80,000g/mol聚乳酸原料(1.375毫摩尔)。首先将催化剂钛(IV)酸四丁酯以0.1g/ml的浓度溶解在异丙醇中,然后将0.4ml的该溶液加入烧瓶中。整个反应是在氮气覆盖中进行。在搅拌下,将反应混合物加热到150℃至165℃,以将聚乳酸熔融。一旦溶液完全熔化,将30g大豆油添加到反应混合物中,并将温度升高至170-180℃,在搅拌下保持该温度3小时。在3小时之后,将温度升高至190-200℃,并在搅拌下保持该温度另外4小时。在4小时之后,将温度升高至210-220℃,并在搅拌下保持该温度至少7小时或更长,直到反应产物在视觉上是透明的均匀单层。除去加热套,使产物冷却至适宜处理温度,然后移出酯交换的聚乳酸产物。

[0033] 在第三实施例中,表示为Soybean-PLA-50,在500ml的装备有搅拌器、温度计、加热套、回流冷凝器和氮气冲洗入口的圆底烧瓶中加入如下:10g的二乙二醇(94.23毫摩尔),然后添加110g的80,000g/mol聚乳酸原料(1.375毫摩尔)。首先将催化剂钛(IV)酸四丁酯以0.1g/ml的浓度溶解在异丙醇中,然后将0.4ml的该溶液加入烧瓶中。整个反应是在氮气覆盖中进行。在搅拌下,将反应混合物加热到150℃至165℃,以将聚乳酸熔融。一旦溶液完全熔化,将30g大豆油添加到混合物中,并将温度升高至170-180℃,在搅拌下保持该温度3小时。在3小时之后,将温度升高至190-200℃,并保持该温度另外4小时。在4小时之后,将温度升高至210-220℃,并保持该温度至少7小时或更长,直到反应产物在视觉上是透明的均匀单层。除去加热套,使产物冷却至适宜处理温度,然后移出酯交换的聚乳酸产物。

[0034] 在第四实施例中,表示为Castor-PLA-400,在500ml的装备有搅拌器、温度计、加热套、回流冷凝器和氮气冲洗入口的圆底烧瓶中加入如下:60g的二乙二醇(565.40毫摩尔),然后添加110g的80,000g/mol聚乳酸原料(1.375毫摩尔)。首先将催化剂钛(IV)酸四丁酯以0.1g/ml的浓度溶解在异丙醇中,然后将0.4ml的该溶液加入烧瓶中。整个反应是在氮气覆盖中进行。在搅拌下,将反应混合物加热到150℃至165℃,以将聚乳酸熔融。一旦溶液完全熔化,将31g蓖麻油(天然油)添加到混合物中,并将温度升高至170-180℃,在搅拌下保持该温度3小时。在3小时之后,将温度升高至190-200℃,并保持该温度另外4小时。在4小时之后,将温度升高至210-220℃,并在搅拌下保持该温度至少7小时或更长,直到反应产物在视觉上是透明的均匀单层。除去加热套,使产物冷却至适宜处理温度,然后移出酯交换的聚乳酸产物。

[0035] 使用相同的聚乳酸原料和方法,如上所述进行两个补充实施例,称为Castor-PLA-150和Castor-PLA-50。下表1中列出了每个上述实施例中使用的反应组分。油名称前缀表示酯交换中使用的天然油是豆油还是蓖麻油。样品名称中的数字后缀(-50、-150和-400)表示原始脂肪多元醇的OH值。OH值越高,脂肪多元醇的分子量越低。缩写PLA表示聚乳酸。

实施例	乙二醇重量%	聚乳酸重量%	天然油重量%	总计%
Soybean-PLA-50	6.5	74.1	19.4	100
Soybean-PLA-150	15.5	66.8	17.7	100
Soybean-PLA-400	29.9	55.4	14.7	100
Castor-PLA-50	4.9	73.8	21.3	100
Castor-PLA-150	10.7	69.0	20.3	100
Castor-PLA-400	29.5	55.0	15.5	100

[0036] 然后,使用本文所述的方法测试每个制备的实施例的各种参数。在第一次分析中,如本文所述测定每个样品的羟值,结果呈现在下表2中。

实施例	OH值 mg KOH/g
Soybean-PLA-50	34
Soybean-PLA-150	133
Soybean-PLA-400	278
Castor-PLA-50	46
Castor-PLA-150	116
Castor-PLA-400	294

[0037] 如本文所述测定每个样品的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w), 并使用该值计算每个样品的多分散指数 (PDI) (M_w/M_n), 结果呈现在下表3中。所述结果表明,随着羟值增加,酯交换的聚乳酸产物的尺寸变小,样品的多分散性也变小。

样品	M_n	M_w	PDI
Soybean-PLA-50	1534	2415	1.6
Soybean-PLA-150	797	1120	1.4
Soybean-PLA-400	719	779	1.1
Castor-PLA-50	1760	3065	1.7
Castor-PLA-150	883	1418	1.6
Castor-PLA-400	807	913	1.1

[0038] 使用热重分析测定样品的热稳定性。每种样品的重量损失为5%的温度呈现在下表4中。大体上,所有样品在高达200°C下是热稳定的,更高的分子量显示更高的热稳定性。

表 4

样品	5%重量损失温度°C
Soybean-PLA-50	228
Soybean-PLA-150	235
Soybean-PLA-400	200
Castor-PLA-50	235
Castor-PLA-150	222
Castor-PLA-400	188
聚乳酸	363
蓖麻油	379
大豆油	396

[0042]

[0043] 使用差示扫描量热法 (DSC) 分析样品的热转变, 包括测定玻璃化转变温度 (T_g)。将所述值与聚乳酸本身的值进行比较。结果示出在下表5中。所述结果表明, 与天然油的酯交换显著降低了酯交换的聚乳酸产物的 T_g 。样品的 T_g 还随样品分子量的降低而降低。实验样品未显示在 -90°C 至 25°C 范围内的可观测的熔融温度, 它们在该温度范围内全部是液体。

表 5

样品	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
Soybean-PLA-50	-16	1
Soybean-PLA-150	-25	1
Soybean-PLA-400	-57	1
Castor-PLA-50	-8	1
Castor-PLA-150	-34	1
Castor-PLA-400	-54	1
聚乳酸	56	152

[0044]

[0045] 1这些材料在室温下是液体。

[0046] 如本文所述, 测量每个样品的粘度, 结果呈现在下表6中。

表6

样品	粘度(cP)	温度 $^{\circ}\text{C}$	RPM
Soybean-PLA-50	26800	50	0.3
Soybean-PLA-150	6200	25	1.5
Soybean-PLA-400	370	25	30
Castor-PLA-50	39600	40	0.3
Castor-PLA-150	35250	25	0.3
Castor-PLA-400	440	25	30

[0047]

[0048] 已经根据相关法律标准描述了前述发明, 因此该描述本质上是示例性的而不是限制性的。所公开的实施方式的变型和修改对于本领域技术人员来说可变得明显, 并且落入本发明的范围内。因此, 本发明提供的法律保护的范围只能通过研究以下权利要求来确定。