



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111454553 A

(43)申请公布日 2020.07.28

(21)申请号 202010418370.2

(22)申请日 2020.05.18

(71)申请人 长沙乐远化工科技有限公司

地址 410000 湖南省长沙市芙蓉区五一大道309号利迅大厦A栋401房

(72)发明人 黄凯兵 危博 李士超 吴芬霞
施敏 罗涛

(51)Int.Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08K 5/053(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

C08K 5/57(2006.01)

B29C 48/92(2019.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种改性聚乳酸材料及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种低成本、优良性能的改性聚乳酸及制备方法,属于生物可降解材料领域。该改性聚乳酸材料,由聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯和催化剂均匀混合反应制得,将聚乳酸、多元醇、聚酯按比例预先混合均匀后,再将混合料放置在干燥设备中,70~90℃、-0.08Mpa下,干燥7~9h,再加入催化剂混合均匀,制备得到待加工物料;再将待加工物料投入混合设备中,充分混合均匀后,熔融态出料,冷却成型,得到改性聚乳酸材料。加工过程高效,聚乳酸材料组分间相容情况良好,熔点降低,玻璃化温度下降,性能提升明显,可拓展聚乳酸材料应用领域。

1. 一种改性聚乳酸材料,由聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯和催化剂均匀混合反应制得,其特征在于,所述聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯的质量比为(70~99):(0.1~10):(0~20),优选为(80~90):(0.2~2):(5~10);

所述催化剂的用量为树脂质量的0.01~1%,优选用量为树脂量的0.05~0.2%。

2. 根据权利要求1所述的改性聚乳酸材料,其特征在于,所述的聚乳酸选自L型聚乳酸和D型聚乳酸,优选L型聚乳酸;所述的聚乳酸熔融指数范围为2-30g/10min(190℃, 2.16kg),优选5-15g/10min(190℃, 2.16kg)。

3. 根据权利要求1和2所述的改性聚乳酸材料,其特征在于,所述多元醇选自季戊四醇以及季戊四醇衍生物、甘油以及甘油衍生物、聚酯多元醇、聚醚多元醇;优选为季戊四醇及季戊四醇衍生物;最优选为季戊四醇硬脂酸酯。

4. 根据权利要求1和2和3所述的改性聚乳酸材料,所述的聚酯选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚丁二酸丁二醇酯,优选为聚对苯二甲酸丁二酯。

5. 根据权利要求4所述的改性聚乳酸材料,所述的聚对苯二甲酸丁二酯,其熔点温度为140-220℃,优选160-200℃。

6. 根据权利要求1和2和3和4和5所述的改性聚乳酸材料,所述的催化剂选自单丁基氧化锡、氯代单丁基锡酸、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、碳酸钙、二氧化钛的至少一种,优选为单丁基氧化锡与碳酸钙的至少一种。

7. 根据权利要求1和2和3和4和5和6所述的改性聚乳酸材料,所述的催化剂:碳酸钙与单丁基氧化锡的质量比为(1~5):1,优选比为4:1。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的一种改性聚乳酸材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 干燥

将聚乳酸、多元醇、聚酯按比例预先混合均匀后,再将混合料放置在干燥设备中,70~90℃、-0.08Mpa下,干燥7~9h,再加入催化剂混合均匀,制备得到待加工物料;

(2) 混合

按照待加工物料的玻璃化转变温度、熔融温度、分解温度等物性,设置混合设备的温度参数与转速,再将混合均匀的待加工物料投入混合设备中,充分混合均匀后,熔融态出料,冷却成型,得到改性聚乳酸材料。

9. 根据权利要求8所述的一种改性聚乳酸材料的制备方法,所述的混合设备包括:高速捏合机、开炼机、密炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机,优选为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机;所述物料在混合过程停留时间为3-30min;最优停留时间为10-20min。

一种改性聚乳酸材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚乳酸技术领域,具体涉及一种改性聚乳酸材料及制备方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸是一类衍生自可再生资源(如甘蔗、玉米、木薯等),并可生物降解的固体热塑性脂肪族聚酯。因为其具备可生物降解和可再生的特性,被各领域科学家看重,并已在食品包装、酸奶瓶、生物医药等领域展开应用。但聚乳酸材料因结晶速度慢、熔体强度差、耐热性差与韧性差等问题,而限制了其在更多产品中的运用。

[0003] 针对聚乳酸材料的这些问题,科学家们一般通过设计特殊聚乳酸材料结构^[1-6]、引入成核助剂(PDLA^[7]、滑石粉^[8]、二异氰酸酯和酰肼胺^[9]、多酰胺类^[10-11])、引入增韧性高分子(PBAT^[12]、聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯^[13]、聚己内酯^[14-18])等来解决。以上改性方法,可以有效地改善聚乳酸的缺陷,但该类改性,效率低、成本高,并使得体系存在一定相容性问题。

[0004] 酯交换反应是指将一种酯与另外一种脂肪酸、醇、自身或其他酯混合并伴随羧基交换或分子重排生成新酯的反应。因酯交换反应可改变油脂的组成与结构生可产出性能优越的油脂,受到了油脂行业的广泛关注。2006年,专利201780009096.X公开了一种与己二醇和至少一种天然油进行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。但该专利反应工艺时间长,并且反应后,未改性油脂较多并且难以分离,难以符合实际工业化生产。

[0005] 本发明提供了一种改性聚乳酸及其低成本、高效率的制备方法。该改性方法改性效率高,可实现聚酯材料互补,并且不会出现不相容情况。

[0006] 参考文献

[1] 庞烜,段然龙,杨警卫,张瑜,孙志强,梁源,陈学思. 一种烯醇式锌化合物、其制备方法及其作为催化剂的应用[P]. CN107021977B,2019-11-15.

[2] 庞烜,胡晨阳,段然龙,张瑜,李想,周延川,陈学思. 一种希夫碱铁化合物、其制备方法及其作为催化剂的应用[P]. CN107033193B,2019-11-15.

[3] 庞烜,段然龙,李想,张瑜,胡晨阳,周延川,陈学思. 一种希夫碱铁化合物、其制备方法及其作为催化剂的应用[P]. CN107417739B,2019-11-15.

[4] 段然龙,庞烜,孙志强,张涵,张瑜,陈学思. 一种席夫碱钴化合物、其制备方法及其聚碳酸酯的制备方法[P]. CN109054011A,2018-12-21.

[5] 庞烜,段然龙,孙志强,张涵,张瑜,陈学思. 一种聚乳酸-聚己内酯共聚物的制备方法[P]. CN108610475A,2018-10-02.

[6] 冯立栋,项盛,孙彬,刘焱龙,李杲,边新超,陈学思. 一种高分子量聚乳酸多嵌段共聚物的制备方法[P]. CN108003321A,2018-05-08.

[7] 孙彬,刘焱龙,边新超,张宝,周林尧,冯立栋,李杲,陈志明. 高耐热聚乳酸立体复合

材料的制备[J].应用化学,2016,33(09):1033-1039.

[8]王艳宁,金江彬.滑石粉对聚乳酸的影响[J].上海塑料,2019(04):16-21.

[9]王明,刘继鸿.一种聚乳酸成核剂的原位合成方法[P].CN110713583A,2020-01-21.

[10]赵丽芬,魏亚菲,秦升学,胡亚男,田阳,刘威志.一种聚乳酸/成核剂改性的纤维素纳米晶复合材料及方法[P].CN110483968A,2019-11-22.

[11]章亚琼,汪钟凯,郑素华,周江骏,何悦然.一种用于聚乳酸快速结晶的大分子成核剂及其使用方法[P].CN110016133A,2019-07-16.

[12]梁俊雅,陈军,王凡,李双利,田洪池.淀粉填充PLA/PBAT全生物降解复合材料及其制备方法[P].CN110845830A,2020-02-28.

[13]徐鼎,陈烜,庞素娟,潘莉莎.聚乳酸/聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯共混物的制备方法[P].CN109467898B,2020-02-21.

[14]徐鼎,宋子健,庞素娟,潘莉莎,黄秀龙,鲁雪莉,黎坛.一种聚乳酸/聚己内酯/聚甲醛共混物的制备方法[P].CN108102320B,2019-11-12.

[15]孙晓霞,陈明镜,王新厚.一种聚乳酸/聚己内酯三维多孔复合整体柱材料及其制备方法[P].CN110218423A,2019-09-10.

[16]薛涵与,方润,李心忠,林棋.三维打印医用聚乳酸/聚己内酯共混树脂及其制备方法[P].CN108727791A,2018-11-02.

[17]徐鼎,宋子健,庞素娟,潘莉莎,黄秀龙,鲁雪莉,黎坛.一种聚乳酸/聚己内酯/聚甲醛共混物的制备方法[P].CN108102320A,2018-06-01.

[18]张青.一种聚乳酸/聚己内酯/田菁胶复合材料及其制备方法[P].CN106221161A,2016-12-14.

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种改性聚乳酸材料及制备方法:该改性聚乳酸材料,由聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯和催化剂均匀混合反应制得,将聚乳酸、多元醇、聚酯按比例预先混合均匀后,再将混合料放置在干燥设备中,70~90℃、-0.08Mpa下,干燥7~9h,再加入催化剂混合均匀,制备得到待加工物料;再将待加工物料投入混合设备中,充分混合均匀后,熔融态出料,冷却成型,得到改性聚乳酸材料。与现有的改性方法相比,本发明的加工过程高效低成本,聚乳酸材料组分间相容情况良好,性能提升明显,可拓展聚乳酸材料应用领域。

[0008] 为实现上述技术目的,本发明的技术方案是这样实现的:

本发明提供的改性聚乳酸材料,由聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯和催化剂均匀混合反应制得。其中,聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯的质量比为(70~99):(0.1~10):(0~20);更优地,聚乳酸、多元醇、热塑性聚酯的质量比为(80~90):(0.2~2):(5~10);

催化剂的用量为树脂质量的0.01~1%,更优地,用量为树脂量的0.05~0.2%。

[0009] 本发明中,聚乳酸选自L型聚乳酸和D型聚乳酸,更优选L型聚乳酸;聚乳酸的熔融指数范围为2-30g/10min(190℃,2.16kg),更优选5-15g/10min(190℃,2.16kg)。

[0010] 本发明中,多元醇选自季戊四醇以及季戊四醇衍生物、甘油以及甘油衍生物、聚酯

多元醇、聚酯多元醇；优选为季戊四醇及季戊四醇衍生物；最优选为季戊四醇硬脂酸酯。

[0011] 本发明中，聚酯选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚丁二酸丁二醇酯，优选为聚对苯二甲酸丁二酯。本发明使用的聚对苯二甲酸丁二酯，其熔点温度为140-220℃，优选160-200℃。

[0012] 本发明中，催化剂选自单丁基氧化锡、氯代单丁基锡酸、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、碳酸钙、二氧化钛的至少一种，优选为单丁基氧化锡与碳酸钙的至少一种。优选的方案是，碳酸钙与单丁基氧化锡的质量比为(1~5):1，更优选地，质量比为4:1。

[0013] 本发明还提供了该改性聚乳酸材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 干燥

将聚乳酸、多元醇、聚酯按比例预先混合均匀后，再将混合料放置在干燥设备中，70~90℃、-0.08Mpa下，干燥7~9h，再加入催化剂混合均匀，制备得到待加工物料；

(2) 混合

按照待加工物料的玻璃化转变温度、熔融温度、分解温度等物性，设置混合设备的温度参数与转速，再将混合均匀的待加工物料投入混合设备中，充分混合均匀后，熔融态出料，冷却成型，得到改性聚乳酸材料。

[0014] 本发明提供的改性聚乳酸材料的制备方法，所适用混合设备包括：高速捏合机、开炼机、密炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机，优选为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。为了实现物料充分酯交换反应，在混合过程停留时间为3-30min，最优停留时间为10-20min。

[0015] 本发明产生了良好效果：制备的改性聚乳酸，组分间相容情况良好，熔融温度较低，熔体流动性好，熔融峰分布更集中，其加工适应性得到拓宽，材料性能更优良。

具体实施方式

[0016] 下面将结合实施例对本发明做进一步详细的描述，但本发明范围不限于这些实施例。

[0017] 比较例1

步骤如下：

(1) 干燥：

取500g海正聚乳酸REVODE190(简称聚乳酸190)，放置在表面皿中，再将盛有原料的表面皿放置在真空干燥箱中80℃，-0.08 Mpa下，干燥8h，制备得到待挤料；

(2) 熔融挤出

将单螺杆挤出机的四段反应温度设置为180℃、200℃、220℃、200℃，设置转速(以保证物质在螺杆中的停留时间为15min为依据)，待单螺杆挤出机稳定后，将待挤料投入单螺杆挤出机，熔融挤出，冷却，得到参比样品1。

[0018] 比较例2

步骤如下：

(1) 干燥：

取500g 海正聚乳酸REVODE190(简称聚乳酸190)、1g季戊四醇、25g台湾长春1100-211SPBT(简称PBT)，放置在表面皿中搅拌均匀，再将盛有原料的表面皿放置在真空干燥箱中80℃，-0.08 Mpa下，干燥8h，制备得到待挤料；

(2) 熔融挤出

将单螺杆挤出机的四段反应温度设置为180℃、200℃、220℃、200℃,设置转速(以保证物质在螺杆中的停留时间为15min为依据),待单螺杆挤出机稳定后,将待挤料投入单螺杆挤出机,熔融挤出,冷却,得到参比样品2。

[0019] 实施例1

步骤如下:

(1) 干燥:

取500g 海正聚乳酸REVODE190(简称聚乳酸190)、1g季戊四醇,放置在表面皿中搅拌均匀,再将盛有原料的表面皿放置在真空干燥箱中80℃,-0.08 Mpa下,干燥8h,再加入0.4g碳酸钙与0.1g单丁基氧化锡,搅拌均匀后,制备得到待挤料;

(2) 熔融挤出

将单螺杆挤出机的四段反应温度设置为180℃、200℃、220℃、200℃,设置转速(以保证物质在螺杆中的停留时间为15min为依据),待单螺杆挤出机稳定后,将待挤料投入单螺杆挤出机,熔融挤出,冷却,得到聚乳酸改性样品1。

[0020] 实施例2

步骤如下:

(1) 干燥:

取500g 海正聚乳酸REVODE190(简称聚乳酸190)、1g季戊四醇、25g台湾长春1100-211SPBT(简称PBT),放置在表面皿中搅拌均匀,再将盛有原料的表面皿放置在真空干燥箱中80℃,-0.08 Mpa下,干燥8h,再加入0.4g碳酸钙与0.1g单丁基氧化锡,搅拌均匀后,制备得到待挤料;

(2) 熔融挤出

将单螺杆挤出机的四段反应温度设置为180℃、200℃、220℃、200℃,设置转速(以保证物质在螺杆中的停留时间为15min为依据),待单螺杆挤出机稳定后,将待挤料投入单螺杆挤出机,熔融挤出,冷却,得到聚乳酸改性样品2。

[0021] 比较例3

步骤如下:

(1) 干燥:

取500g 海正聚乳酸REVODE190(简称聚乳酸190)、1g季戊四醇、25g台湾长春1100-211SPBT(简称PBT),放置在表面皿中搅拌均匀,再将盛有原料的表面皿放置在真空干燥箱中80℃,-0.08 Mpa下,干燥8h,再加入0.4g碳酸钙与0.1g单丁基氧化锡,搅拌均匀后,制备得到待挤料;

(2) 熔融挤出

将单螺杆挤出机的四段反应温度设置为180℃、200℃、220℃、200℃,设置转速(以保证物质在螺杆中的停留时间为5min为依据),待单螺杆挤出机稳定后,将待挤料投入单螺杆挤出机,熔融挤出,冷却,得到聚乳酸改性样品3。

[0022] 以下通过实验数据进一步说明本发明的有益效果:

性能测试:

(1) 熔融指数测试。待熔融指数测定仪温度恒定时,取5g样品,在负载875g,测试熔融指

数;

(2) DSC测试设置:

- ① 恒温25℃、氮气30min/ml、5min;
- ② 升温速率20℃/min、最终温度220℃、氮气30min/ml;
- ③ 恒温 220℃、氮气氮气30min/ml、5min;
- ④ 降温速率20℃/min、最终温度25℃、氮气30min/ml;
- ⑤ 恒温25℃、氮气30min/ml、5min;
- ⑥ 升温速率10℃/min、最终温度230℃、氮气30min/ml;
- ⑦ 降温速率100℃/min、最终温度25℃、氮气30min/ml。

[0023] 实验结果见表1:

表1 实验结果汇总

样品名称	熔融指数(g/10min)	玻璃化转变温度/℃	熔融温度/℃
参比样品1	19.6 (220℃/875g)	62	175
参比样品2	10 (220℃/875g)	32、62	224、175
聚乳酸改性样品1	27.2 (220℃/875 g)	60	150
聚乳酸改性样品2	15.4 (220℃/875 g)	52	190
聚乳酸改性样品3	12.1 (220℃/875 g)	45、57	214、180

从实验结果可以得出以下结论:

- ① 对比参比样品1与聚乳酸改性样品1,通过添加季戊四醇与催化剂,通过酯交换反应,可以降低聚乳酸材料的熔融温度,拓宽其加工窗口;
- ② 对比参考样品2与聚乳酸改性样品2,得出在催化剂存在,聚乳酸190与PET发生酯交换反应,提高了两个体系的相容性;
- ③ 对比聚乳酸改性样品2与聚乳酸改性样品3,得出在该体系中,待挤样品在螺杆中的停留时间在15min可实现酯交换完全。

[0024] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。