



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114507424 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202011284429.X

C08L 67/06 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.17

C08K 5/11 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 5/14 (2006.01)

申请公布号 CN 114507424 A

C08K 5/524 (2006.01)

C08G 63/52 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.05.17

(56) 对比文件

(73) 专利权人 北京化工大学

CN 102827465 A, 2012.12.19

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

CN 105670252 A, 2016.06.15

WO 2013164743 A1, 2013.11.07

(72) 发明人 王朝 韩奕 张立群 毛立新
田洪池 韩吉彬

审查员 谢松

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通合伙) 11550

专利代理师 赵丽丽

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

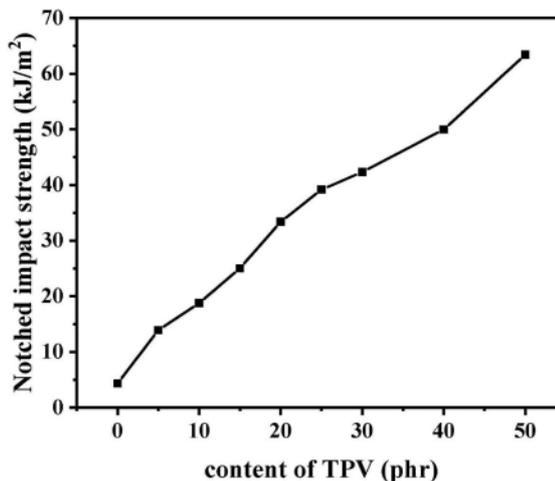
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种增韧改性聚乳酸塑料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种增韧改性聚乳酸塑料,采用生物基热塑性硫化胶对于聚乳酸塑料的脆性、断裂伸长率低等缺点进行改善,使得生物基热塑性硫化胶分散相与聚乳酸基体材料有非常好的相容性的同时,确保生物基热塑性硫化胶分散相作为聚乳酸塑料的应力集中点,帮助基体塑料实现应力耗散,提升聚乳酸塑料的韧性,此外,生物基热塑性硫化胶具有可以造粒的特点,方便制备粒料,进而便于与聚乳酸基体共混复合,这是在大规模工业生产上的意义是十分重要的。



1. 一种增韧改性聚乳酸塑料, 包含有共混的生物基热塑性硫化胶和聚乳酸塑料, 其中, 以所述的聚乳酸塑料为100重量份来计, 所述的生物基热塑性硫化胶为5~50份; 所述的生物基热塑性硫化胶由包含有生物基共聚酯弹性体、硫化剂、聚乳酸塑料在内的组分动态硫化后得到, 所述的生物基共聚酯弹性体在动态硫化前加入抗氧剂、增塑剂, 进行熔融共混; 所述的生物基共聚酯弹性体的数均分子量为5000~80000; 所述的硫化剂选自有机过氧化物; 以所述的生物基共聚酯弹性体为100重量份来计, 所述的生物基热塑性硫化胶中, 所述的硫化剂用量为0.05~2份, 所述的聚乳酸塑料用量为10~70份, 所述的生物基热塑性硫化胶中还含有0.5~1份的抗氧剂, 所述的生物基热塑性硫化胶中还含有0~30份的增塑剂, 但不为0。

2. 根据权利要求1所述的增韧改性聚乳酸塑料, 其特征在于, 所述的聚乳酸塑料的数均分子量为20000~250000。

3. 根据权利要求2所述的增韧改性聚乳酸塑料, 其特征在于, 所述的聚乳酸塑料的数均分子量为100000~150000。

4. 根据权利要求1所述的增韧改性聚乳酸塑料, 其特征在于, 所述的生物基共聚酯弹性体的数均分子量为40000~80000; 和/或, 以所述的生物基共聚酯弹性体为100重量份来计, 所述的生物基热塑性硫化胶中, 所述的硫化剂用量为0.1~1份; 所述的聚乳酸塑料用量为25~55份。

5. 根据权利要求1所述的增韧改性聚乳酸塑料, 其特征在于, 所述的硫化剂选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)、过氧化二异丙苯中的至少一种; 和/或,

所述的抗氧剂选自亚磷酸酯类抗氧剂、过氧化物分解型抗氧剂、酚型抗氧剂、胺型抗氧剂、杂环类抗氧剂、脂肪酸酯类抗氧剂中的至少一种; 和/或,

所述的增塑剂选自柠檬酸酯类增塑剂、蓖麻油酸酯类增塑剂、植物油基增塑剂、多元酸酯类增塑剂中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的增韧改性聚乳酸塑料, 其特征在于,

所述的抗氧剂选自亚磷酸酯类抗氧剂、丁基羟基茴香醚、二丁基羟基甲苯、叔丁基对苯二酚、茶多酚、植酸、抗坏血酸、棕榈酸酯、生育酚中的至少一种; 和/或,

所述的柠檬酸酯类增塑剂选自柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯中的至少一种; 和/或,

所述的植物油基增塑剂选自大豆油及其衍生物、妥尔油、桐油、斑鸠菊油、雷斯克勒油、腰果壳油中的至少一种; 和/或,

所述的多元酸酯类增塑剂选自偏苯三酸三辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯中的至少一种。

7. 一种权利要求1~6任一项所述的增韧改性聚乳酸塑料的制备方法, 包括将包含有所述的生物基热塑性硫化胶和聚乳酸塑料在内的组分熔融共混后, 得到所述的增韧改性聚乳酸塑料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于,

所述熔融共混的温度为150~190℃; 和/或,

所述的生物基热塑性硫化胶和聚乳酸塑料在共混前先进行干燥处理。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于,

所述熔融共混的温度为160~175℃。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,

所述的动态硫化温度为150~200℃;和/或,

所述的生物基共聚酯弹性体由生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物缩聚反应后得到。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,

所述的动态硫化温度为160~180℃。

12. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,

所述的生物基小分子多元醇选自小分子二元醇、小分子三元醇中的至少一种;和/或,

所述的生物基小分子酸类或其衍生物选自生物基小分子多元酸、生物基小分子醇酸、丙交酯类化合物中的至少一种;和/或,

所述的生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物的摩尔比为1:1~3:1;和/或,

所述的生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物先酯化,然后缩聚;和/或,

所述的缩聚反应还加入催化剂、抗氧化剂、自由基抑制剂中的至少一种;和/或,

所述的熔融共混的温度为150~190℃。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,

所述的生物基小分子多元醇选自C₂~C₁₆的饱和或不饱和的二元醇或三元醇;和/或,

所述的生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物的摩尔比为1.1:1~1.5:1。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,

所述的生物基小分子多元醇选自乙二醇、丁二醇、丙二醇、丁烯二醇、丙三醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、二甘醇、三甘醇、异山梨醇中的至少一种。

15. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,

所述的生物基小分子多元酸选自C₄~16的饱和或不饱和的脂肪族二元酸或芳烃族二元酸;和/或,

所述的生物基小分子醇酸选自衣康酸、富马酸、马来酸、柠檬酸、乳酸、苯乳酸、蓖麻油酸中的至少一种;和/或,

所述的丙交酯类化合物选自L-丙交酯、D-丙交酯、meso-丙交酯中的至少一种;和/或,

酯化温度为110~200℃;和/或,

缩聚温度为200~260℃;和/或,

所述的共聚酯弹性体制备过程在惰性气体条件下进行。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,

所述的生物基小分子多元酸选自丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、氢化黏糠酸、对苯二甲酸、呋喃二甲酸中的至少一种;和/或,

所述的酯化温度为170~180℃;和/或,

所述的缩聚温度为200~220℃。

一种增韧改性聚乳酸塑料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种增韧改性聚乳酸塑料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前在塑料领域,聚乳酸(PLA)是一种非常具有前景的环境友好型塑料,它的原料来源于植物淀粉,而且具有非常理想的可降解性能,因此在新型塑料当中占有非常重要的地位,受到了广泛的关注。然而,PLA自身固有的脆性、冲击强度较差、断裂伸长率低(~10%)等缺点大大限制了它的应用。因此目前大量工作都致力于PLA的增韧改性研究,以制备出能够满足应用要求的PLA工程塑料。常见的增韧方法包括共聚增韧和共混增韧,其中与韧性材料共混增韧是最为简单直接且低成本的方法。

[0003] 截止目前,大量利用共混方法完成PLA增韧改性的工作都已出现,弹性体、韧性塑料以及填料等多种物质均被用于韧性组分混入到PLA的基体当中。在前人的工作中,Henri Cramail等将含双键的二酰胺二醇与氢化二聚脂肪酸聚合制备脂肪酸基聚酯-酰胺热塑性弹性体(PEA),并与PLA共混制备了PLA/PEA(90/10),共混物断裂伸长率为155.2%(Lebarbé T, et al. European Polymer Journal, 2015, 65, 276); Dong等采用熔融共混法制备了PLA/聚环氧乙烷-b-酰胺-12(PEBA)超韧性共混物,其冲击强度和断裂伸长率分别为60.5kJ/m²和335%(Han L, et al. Polymer Composites, 2013, 34(1), 122); Huang等通过熔融共混制备了PLA/TPU共混物,大幅度提高了材料的冲击韧性,PLA/TPU(70/30)共混物冲击强度和断裂伸长率分别为40.7kJ/m²和602.5%(Han J J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(6)); Bai等采用聚醚聚氨酯弹性体(PU)增韧PLA,并加入亲水性二氧化硅(SiO₂)制备共混物,PLA/PU/SiO₂共混物冲击强度和断裂伸长率分别为59.42kJ/m²和301.81%,拉伸强度下降到38.83MPa(Xiu H, et al. Polymer, 2014, 55(6), 1593); Zhao等采用反应性共混方法,通过聚醚多元醇(PPG)和甲苯二异氰酸酯(TDI)组分在共混过程中原位形成聚氨酯弹性体(PU),共混物冲击强度和断裂伸长率分别为13.71kJ/m²、175.4%,拉伸强度仍为49.72MPa(Zhao X P, et al. Polymer Science, Series B, 2017, 59(4), 437); Qu等将异氰酸酯基团(-NCO)封端的聚氨酯弹性体预聚物(PUEP)与PLA共混,通过动态硫化工艺制备超韧共混物,PLA/PUEP共混物显示出超韧性,冲击强度为55.02kJ/m²,是纯PLA(2.55)的21倍;断裂伸长率达516.45%,是纯PLA(14.88%)的34.71倍(Lu X, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(44), 17386); Zhang等将生物可降解聚酰胺弹性体(PAE)与PLA熔融共混,共混物断裂伸长率增加到194.6%,拉伸强度为40.9MPa(Zhang W, et al. Polymer, 2009, 50(5), 1311); Li等采用生物可降解聚醚型聚氨酯增韧PLA,拉伸强度下降到31.5MPa,断裂伸长率和冲击强度有大幅度的提高,分别为363%和315J/m(Li Y, et al. Macromolecular Bioscience, 2007, 7(7), 921); Kang等以生物基单体乳酸、丁二醇、癸二酸和衣康酸为原料制备生物基聚酯(PLBSI)弹性体用于增韧PLA,PLA/PLBSI(60/40)共混物冲击强度和断裂伸长率显著提升(Hu X, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(34), 9195.); Feng等采用生物基二醇和二酸制备的聚醚型聚氨酯弹性

体(TPU)增韧PLA,PLA/TPU(85/15)共混物冲击强度增加到 $15\text{kJ}/\text{m}^2$,断裂伸长率提升至168.9%(Yu R,et al.Chinese Journal of Polymer Science,2014,32(8),1099.);Henri Cramail采用癸二酸、辛二醇和二聚脂肪酸共聚制备共聚酯,用于增韧PLA,共混物冲击强度小幅度增加,断裂伸长率增加到251.5%(LebarbeT,et al.ACS Sustainable Chemistry& Engineering,2014,3(2),283);Zeng将不饱和生物基树脂(UBE)与PLLA熔融共混,经动态硫化制备高韧性共混物,PLLA/UBE(80/20)共混物冲击强度为 $575.9\text{J}/\text{m}$ (Zeng J B,et al.Science China Materials,2017,60(10),1008)。此外,近年来PBAT(P.Pukpanta,et al.Advanced Materials Research,2012,1768)、PHBV(Sun Haimeng,et al.International Biodeterioration&Biodegradation,2019,146)等多种可降解韧性塑料也被用于PLA材料的增韧改性研究当中。

[0004] 上述研究中,PLA增韧方式为与韧性塑料树脂共混、或者与弹性体共混。利用塑料树脂材料增韧改性PLA可以使PLA获得一定的韧性提升,然而对于PLA的韧性提升效果并不明显,同时还会出现相容性较差、增韧效果不佳等多种问题;相比之下,利用弹性体实现了对于PLA更显著的增韧改性效果,对于PLA的断裂伸长率和冲击强度都有较大幅度的提升,然而,弹性体具有无法造粒、不便于运输和共混、少量弹性体不可降解等多种问题,无法实现在工业领域大规模连续化增韧PLA粒料,很难实现产业化生产。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用生物基热塑性硫化胶(TPV)对聚乳酸(PLA)塑料进行增韧,可以改善PLA塑料的脆性、断裂伸长率低等缺点,并且在确保TPV分散相与PLA基质有非常好的相容性的同时,TPV分散相作为PLA塑料的应力集中点,帮助基体塑料实现应力耗散,提升PLA塑料的韧性。

[0006] 本发明的目的之一在于提供一种增韧改性聚乳酸塑料,包含有共混的生物基热塑性硫化胶和聚乳酸塑料。

[0007] 上述增韧改性聚乳酸塑料中,以所述的生物基热塑性硫化胶为100重量份来计,所述的聚乳酸塑料为1~80份,优选为5~50份;

[0008] 所述的聚乳酸塑料的数均分子量为20000~250000,优选为100000~150000;

[0009] 所述的生物基热塑性硫化胶包含共混的生物基共聚酯弹性体、硫化剂、聚乳酸塑料;

[0010] 优选地,所述的生物基共聚酯弹性体的数均分子量为5000~80000,优选为40000~80000;

[0011] 所述的硫化剂选自硫黄、一氯化硫、硒、碲、有机过氧化物、醌酐化合物、多硫聚合物、氨基甲酸乙酯、马来酰亚胺衍生物中的至少一种,优选选自有机过氧化物;

[0012] 以所述的生物基共聚酯弹性体为100重量份来计,所述的生物基热塑性硫化胶中,所述的硫化剂用量为0.05~2份,优选为0.1~1份;所述的聚乳酸塑料的用量为10~70份,优选为25~55份;

[0013] 所述的生物基热塑性硫化胶中还含有0~5份、优选为0.5~1份的抗氧化剂;还含有0~50份、优选为0~30份的增塑剂。

[0014] 上述增韧改性聚乳酸塑料中,所述的硫化剂选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,

5-双(过氧化叔丁基)、过氧化二异丙苯中的至少一种；

[0015] 所述的抗氧化剂选自亚磷酸酯类抗氧化剂、过氧化物分解型抗氧化剂、酚型抗氧化剂、胺型抗氧化剂、杂环类抗氧化剂、脂肪酸酯类抗氧化剂中的至少一种，优选选自亚磷酸酯类抗氧化剂(如抗氧化剂2777)、丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、茶多酚、植酸、抗坏血酸、棕榈酸酯、生育酚中的至少一种；

[0016] 所述的增塑剂选自柠檬酸酯类增塑剂、蓖麻油酸酯类增塑剂、植物油基增塑剂、多元酸酯类增塑剂中的至少一种，其中，所述的柠檬酸酯类增塑剂选自柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯中的至少一种；所述的植物油基增塑剂选自大豆油及其衍生物、妥尔油、桐油、斑鸠菊油、雷斯克勒油、腰果壳油中的至少一种；所述的多元酸酯类增塑剂选自偏苯三酸三辛酯(TOTM)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)中的至少一种。

[0017] 本发明的目的之二在于提供一种上述增韧改性聚乳酸塑料的制备方法，包括将包含有所述的生物基热塑性硫化胶和聚乳酸塑料在内的组分熔融共混后，得到所述的增韧改性聚乳酸塑料。

[0018] 具体地，所述熔融共混的温度为150~190℃，优选为160~175℃；上述熔融共混操作可以在常用的密炼机或挤出机中实现，比如，在哈克密炼机/双螺杆挤出机中以150~190℃(优选160~175℃)、20~250rpm(优选60~80rpm)的条件下进行10~20min(优选10~15min)后完成；

[0019] 所述的生物基热塑性硫化胶和聚乳酸塑料在共混前先进行干燥处理，干燥处理过程可以采用常用的干燥处理方法即可，例如，在60℃真空干燥箱中干燥处理12h。

[0020] 上述制备方法中，所述生物基热塑性硫化胶的制备方法包括：将包含有所述的生物基共聚酯弹性体、聚乳酸塑料充分共混后，将所述硫化剂加入到体系内，动态硫化后即得所述的生物基热塑性硫化胶。其中，所述的硫化温度为150~200℃，优选为160~180℃；所述的生物基共聚酯弹性体在共混前任选地加入抗氧化剂、增塑剂，进行熔融共混，所述的熔融共混的温度为150~190℃。上述熔融共混可以采用常用设备(如密炼机)来实现。

[0021] 本发明中生物基热塑性硫化胶的制备方法具体可采用以下操作步骤：将生物基聚酯弹性体、任选地加入抗氧化剂、增塑剂在哈克密炼机中以20~250rpm(优选60~80rpm)的转速进行机械熔融共混10~20min(优选10~15min)，将共混物取出，并在开炼机上向共混物中加入硫化剂，在160~200℃(优选160~180℃)，20~250rpm(优选60~80rpm)的哈克密炼机/双螺杆挤出机中完成动态硫化并将其挤出，得到生物基热塑性硫化胶TPV产品。

[0022] 上述制备方法中，所述的生物基共聚酯弹性体由生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物缩聚得到；

[0023] 其中，所述的生物基小分子酸类或其衍生物选自生物基小分子多元酸、生物基小分子醇酸、丙交酯类化合物中的至少一种；

[0024] 所述的生物基小分子多元醇选自小分子二元醇、小分子三元醇中的至少一种，优选选自C2~C16的饱和或不饱和的二元醇或三元醇，更优选选自乙二醇、丁二醇、丙二醇、丁烯二醇、丙三醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、二甘醇、三甘醇、异山梨醇中的至少一种；

[0025] 所述的生物基小分子多元酸选自C4~16的饱和或不饱和的脂肪族二元酸或芳烃

族二元酸,优选选自丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、氢化黏糠酸、对苯二甲酸、呋喃二甲酸中的至少一种;

[0026] 所述的生物基小分子醇酸选自衣康酸、富马酸、马来酸、柠檬酸、乳酸、苯乳酸、蓖麻油酸中的至少一种;

[0027] 所述的丙交酯类化合物选自L-丙交酯、D-丙交酯、meso-丙交酯中的至少一种;

[0028] 所述的生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物的摩尔比为1:1~3:1,优选1.1:1~1.5:1;

[0029] 所述的生物基小分子多元醇、生物基小分子酸类或其衍生物先酯化,然后缩聚;所述的酯化温度为110~200℃,优选170~180℃;所述的缩聚温度为200~260℃,优选200~220℃;

[0030] 所述的聚酯弹性体制备过程在惰性气体条件下进行;

[0031] 所述的缩聚反应还加入催化剂、抗氧化剂、自由基抑制剂中的至少一种;

[0032] 所述的催化剂选自钛系金属催化剂,优选选自钛酸酯类化合物,更优选选自钛酸四丁酯;以质量百分比来计,催化剂用量为小分子单体总质量的0.1~1%;

[0033] 所述的抗氧化剂和自由基抑制剂均可按本领域中常规用量添加(例如0.01~0.1%),抗氧化剂和自由基抑制剂也采用本领域中常用的抗氧化剂和自由基抑制剂,例如,抗氧化剂可以选自亚磷酸、次磷酸等磷酸类抗氧化剂以及磷酸三苯酯、亚磷酸酯类抗氧化剂;所述的自由基抑制剂可以选自对苯二酚、2,8-二叔丁基-4-甲基苯酚、受阻酚类化合物等。

[0034] 本发明中生物基热塑性硫化胶(TPV)中的塑料相组分也是聚乳酸组分,因此生物基TPV与PLA基体材料具有非常好的相容性。此外,生物基TPV中的橡胶相也是生物基聚酯弹性体,具有非常好的可降解性能。而且本发明中的生物基TPV具有一定的弹性和较高的韧性,是由聚乳酸组分和生物基聚酯弹性体橡塑共混之后进行动态硫化相反转之后形成的一种具有热塑性的硬质硫化胶,可以造粒,方便制备粒料,且造粒后粒料之间不会再发生粘合,便于与PLA基体共混复合,克服了生物基聚酯弹性体硬度低、韧性低、易粘连、无法以颗粒物来应用的缺点,因此,本发明提供的TPV为大规模生产工艺提供了便利,这是在大规模工业生产上的意义是十分重要的。

[0035] 此外,本发明将具有韧性的生物基TPV加入到聚乳酸(PLA)塑料基体中制备成复合材料后,PLA的断裂伸长率和缺口冲击强度获得了极大程度的改善,PLA材料的韧性获得了显著的提高。在应力-应变曲线中,增韧过后PLA的拉伸强度呈现出一定的下降趋势,但其断裂伸长率获得了显著的提高,最高可提升至纯PLA样品的二十倍以上。而且,增韧后的聚乳酸的缺口冲击强度也呈现出大幅度的上涨趋势,最高可提升至未增韧聚乳酸样品的14倍以上。此外,针对TPV产品的硬度也进行了测试,最佳增韧用TPV样品邵氏硬度大致在75左右,充分满足产品的造粒要求。

[0036] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0037] 1. 本发明提供的生物基热塑性硫化胶具有与基体相容性较好,与PLA共混后可以显著提高PLA塑料的韧性;

[0038] 2. 本发明提供的生物基热塑性硫化胶具有一定硬度、可造粒、为大规模工业生产提供了便利;

[0039] 3. 本发明提供的制备方法工艺简单,采用生物基原料,得到的增韧改性聚乳酸塑

料,具有非常好的可降解性能,满足环境友好、绿色环保的需求。

附图说明

[0040] 图1为实施例1得到的改性聚乳酸塑料的应力-应变曲线;图中曲线a为PLA样品的应力-应变曲线,曲线b~i分别为TPV(PBe)加入份数分别为5、10、15、20、25、30、40、50的改性聚乳酸塑料的应力-应变曲线,由图1中曲线可以看出,随着生物基TPV的加入量不断增加,PLA的断裂伸长率呈现显著提高,模量和断裂强度在较小范围内发生下降,应力-应变曲线逐渐由脆性断裂转变为韧性断裂;

[0041] 图2为实施例1得到的改性聚乳酸塑料的缺口冲击强度变化曲线,由图2中曲线可以看出,随着生物基TPV的加入量不断增加,PLA材料的缺口冲击强度呈现出显著的稳步上升趋势。

具体实施方式

[0042] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0043] 实施例中所采用的测试仪器及测试条件如下:

[0044] 拉伸性能测试

[0045] 采用实验室用微型注塑机WZS10D(上海新硕精密机械有限公司)根据ASTM标准注塑成型为 $25*6*2\text{mm}^3$ 哑铃型样条,以用来拉伸测试。根据ASTM D638,使用CMT4104电子拉伸测试仪(中国SANS)在 25°C 下以 $50\text{mm}/\text{min}$ 的十字头速度测量所有样品的机械性能。根据ASTM标准制备哑铃形样品($25*6*2\text{mm}^3$),每次测量均测试五个样品并取平均值。

[0046] 缺口冲击强度测试

[0047] 采用实验室用微型注塑机WZS10D(上海新硕精密机械有限公司)根据GB/T1843标准注塑成型为 $80*10*4\text{mm}^3$ 的含半径为 0.25mm 弧度为 45° 的缺口样条,以用来完成缺口冲击测试。根据GB/T1843-2008“塑料悬臂梁的冲击强度的测定”进行测试,厚度为 4mm 的样品为注塑件,缺口类型为A型,使用 2.75J 摆锤。每个样品的抗拉强度和缺口冲击强度至少需要测试5个样品,并将中间值作为最终测试结果。

[0048] 实施例中所采用的原料及来源如下:

[0049] 实施例PLA粒料($M_n=10.08*10^4$, $PDI=1.96$)购置于苏州金泉新材料股份有限公司,DCP、丁二酸(SuA)、癸二酸(SeA)、衣康酸(IA)、丙二醇(1,3-PDO)、丁二醇(1,4-BDO)、丁烯二醇(1,4-BeDO)均购置于Alfa药品公司。抗氧剂2777由美国氰特公司提供,增塑剂柠檬酸三丁酯、亚磷酸、对苯二酚均购置于阿拉丁公司,钛酸四丁酯(TBOT)由Across公司提供。

[0050] 实施例1

[0051] 聚酯弹性体的制备:

[0052] 表1.实施例1中所用原料及用量

PPBBeSS 配方		
原料	Mn	摩尔比
1,3-PDO	76.09	0.495
1,4-BDO	90.12	0.495
1,4-BeDO	88.11	0.11
SuA	118.09	0.7
SeA	202.25	0.3
TBOT		0.1 wt%
亚磷酸（抗氧化剂）		0.01wt%
对苯二酚（自由基抑制剂）		0.04wt%

[0053] 在100ml四口瓶中,按表1中用量加入1,3-PDO、1,4-BDO、1,4-BeDO、SuA、SeA、亚磷酸和对苯二酚,将混合物在N₂气氛下机械搅拌并加热至180℃,并在180℃下保温2h,此后加热至200℃,并在200℃下继续保温2h。之后冷却至室温,加入0.1wt%的钛酸四丁酯TBOT作为催化剂,后将温度逐渐升至220℃,在-0.06MPa下预缩聚1h,再在-0.1MPa下缩聚至产物出现爬杆效应,减压蒸馏出酯交换反应出产生的丙二醇、丁二醇等小分子,最终获得产物生物基聚酯PPBBeSS。

[0055] 生物基TPV的制备:

[0056] 生物基无规共聚酯PPBBeSS由第一步的合成过程所得。将PLA、生物基无规共聚酯PPBBeSS两种物质置于真空烘箱中60℃下干燥12h,以已合成好的PPBBeSS的质量为100phr,向其中加入54phr PLA塑料粒料、30phr 柠檬酸三丁酯和0.5phr 抗氧化剂2777,利用Haake密炼机在170℃、60rpm的条件下熔融共混10min,共混均匀后将混合物料取出冷却。待冷却完成后,向共混物中加入0.5phr 过氧化二枯基(DCP),并在开炼机冷辊上完成加料共混。待共混完成后,在哈克密炼机/双螺杆挤出机中以160℃、60rpm的条件下完成共混物料的动态硫化(相反转)过程,3min后将动态硫化后的物料取出,最终得到生物基TPV材料(简称为生物基TPV(PBe))。先通过拉伸测试测得生物基TPV(PBe)样品自身的拉伸强度和断裂伸长率以及硬度,了解增韧用TPV的自身性能。

[0057] 生物基TPV增韧PLA复合材料的制备:

[0058] 生物基TPV(PBe)由第二步的合成过程所得。将PLA、生物基TPV(PBe)两种物质置于真空烘箱中60℃下干燥12h,此后以PLA基体的质量为100phr,向PLA基体中加入5phr、10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、40phr、50phr的生物基TPV(PBe),在Haake密炼机中175℃、60rpm的条件下共混10min,完成TPV增韧PLA复合材料的制备。将所得产物注塑制样做拉伸性能测试和缺口冲击强度测试,实验结果见表2。

[0059] 表2. 实施例1制备的TPV和改性聚乳酸塑料的力学性能测试结果

样品	屈服强度 (MPa)	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
PLA	-	63.3	7.5	4.4
TPV(PBe)	-	9.1	889.9	-
PLA+5 phr TPV(PBe)	49.6	44.8	20.3	13.9
PLA+10 phr TPV(PBe)	43.3	32.7	36.9	18.8
[0060] PLA+15 phr TPV(PBe)	42.9	32.0	50.2	25.0
PLA+20 phr TPV(PBe)	37.6	26.6	62.1	33.4
PLA+25 phr TPV(PBe)	35.0	21.8	105.7	39.2
PLA+30 phr TPV(PBe)	45.9	30.0	106.0	42.3
PLA+40 phr TPV(PBe)	42.2	25.9	106.1	50.0
PLA+50 phr TPV(PBe)	38.2	24.8	155.3	63.4

[0061] 表2中,PLA和TPV在拉伸过程中不存在屈服状态,直接发生断裂,另外,TPV虽然存在硬度,但是硬度较低,冲击样条在冲击强度测试的过程中无法冲断。由表2中的数据可以看出,经过改性的PLA的断裂强度、断裂伸长率和缺口冲击强度等力学性能均得到明显改善。

[0062] 实施例2

[0063] 聚酯弹性体的制备:

[0064] 表3. 实施例2中所用原料及用量

PPBSIS 配方		
原料	Mn	摩尔比
1,3-PDO	76.09	0.55
1,4-BDO	90.12	0.55
IA	130.1	0.1
[0065] SuA	118.09	0.63
SeA	202.25	0.27
TBOT		0.1 wt%
亚磷酸 (抗氧化剂)		0.01wt%
对苯二酚 (自由基抑制剂)		0.04wt%

[0066] 在100ml四口瓶中,按表1中用量加入1,3-PDO、1,4-BDO、IA、SuA、SeA、亚磷酸和对苯二酚,将混合物在N₂气氛下机械搅拌并加热至180℃,并在180℃下保温2h,此后加热至200℃,并在200℃下继续保温2h。之后冷却至室温,加入0.1wt%的钛酸四丁酯作为催化剂,

后将温度逐渐升至220℃,在-0.06MPa下预缩聚1h,再在-0.1MPa下缩聚至产物出现爬杆效应,减压蒸馏出酯交换反应产生的丙二醇、丁二醇等小分子,最终获得产物生物基聚酯PPBSIS。

[0067] 生物基TPV的制备:

[0068] 生物基无规共聚酯PPBSIS由第一步的合成过程所得。将PLA、生物基无规共聚酯PPBSIS两种物质置于真空烘箱中60℃下干燥12h,以已合成好的PPBSIS的质量为100phr,向其中加入54phrPLA塑料粒料、30phr柠檬酸三丁酯和0.5phr抗氧化剂2777,利用Haake密炼机在170℃、60rpm的条件下熔融共混10min,共混均匀后将混合物料取出冷却。待冷却完成后,向共混物中加入0.2phr过氧化二枯基(DCP),并在开炼机冷辊上完成加料共混。待共混完成后,在哈克密炼机/双螺杆挤出机中以160℃、60rpm的条件下完成共混物料的动态硫化(相反转)过程,3min后将动态硫化后的物料取出,最终得到生物基TPV材料(简称为生物基TPV(PIA))。先通过拉伸测试测得生物基TPV(PIA)样品自身的拉伸强度和断裂伸长率以及硬度,了解增韧用TPV的自身性能。

[0069] 生物基TPV增韧PLA复合材料的制备:

[0070] 生物基TPV(PIA)由第二步的合成过程所得。将PLA、生物基TPV(PIA)两种物质置于真空烘箱中60℃下干燥12h,此后以PLA基体的质量为100phr,向PLA基体中加入5phr、10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、40phr、50phr的生物基TPV(PIA),在Haake密炼机中175℃、60rpm的条件下共混10min,完成TPV增韧PLA复合材料的制备。将所得产物注塑制样做拉伸性能测试和缺口冲击强度测试,实验结果见表4。

[0071] 表4. 实施例2制备的TPV和改性聚乳酸塑料的力学性能测试结果

样品	屈服强度 (MPa)	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
PLA	-	63.3	7.5	4.4
TPV(PIA)	-	1.91	217.5	-
PLA+5 phr TPV(PIA)	-	52.2	14.0	7.3
PLA+10 phr TPV(PIA)	42.6	30.3	29.6	12.9
[0072] PLA+15 phr TPV(PIA)	38.8	28.3	40.9	19.6
PLA+20 phr TPV(PIA)	36.2	27.9	51.3	22.8
PLA+25 phr TPV(PIA)	34.3	24.3	72.2	29.4
PLA+30 phr TPV(PIA)	32.7	24.4	88.4	32.0
PLA+40 phr TPV(PIA)	30.5	22.3	89.7	38.9
PLA+50 phr TPV(PIA)	29.8	19.5	95.5	45.5

[0073] 由图1~2、表2和表4结果可以看出,上述实施例1~2中力学性能表格中的缺口冲击强度和断裂伸长率均随着TPV的加入量的增加而呈现出了提升趋势,拉伸强度也随着呈现一定的下降趋势,说明实施例1~2中的生物基TPV对于PLA的增韧均有明显效果。此外,实施例1~2中生物基TPV的邵氏硬度如下:TPV(PBe)为75,TPV(PIA)为80,两种TPV的邵氏硬度

均符合造粒标准。相比之下,TPV (PBe) 是PLA更有效的增韧材料。

[0074] 随着生物基TPV的加入量不断增加,PLA材料的断裂伸长率和缺口冲击强度呈现出显著的稳步上升趋势,这说明TPV在PLA基体中有效地成为了应力集中点,帮助PLA基体完成了应力耗散的作用。然而,由于TPV材料自身拉伸强度较低,因此混入PLA后复合材料整体的拉伸强度呈现了一定的下降趋势,但仍处于满足应用条件的范围之内。由此可以认为生物基TPV材料是一种高韧性、可造粒、易混合的PLA的有效增韧材料。

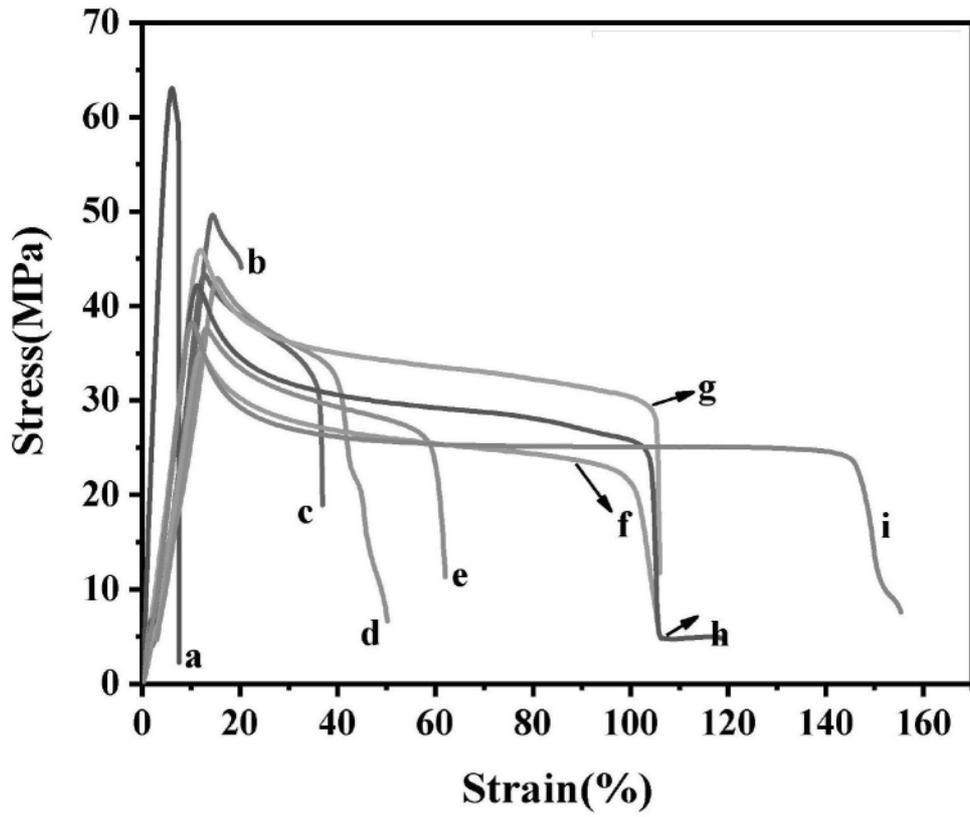


图1

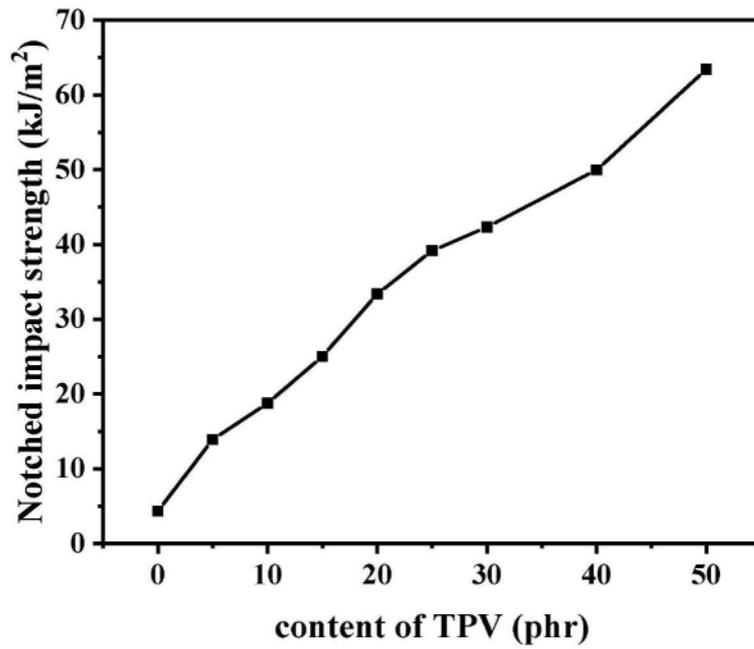


图2