



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105694403 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201610234603. 7

(22) 申请日 2016. 04. 16

(71) 申请人 宁波高新区优合塑料制品有限公司

地址 315000 浙江省宁波市高新区丁香路
118号2号楼1121-2室

(72) 发明人 姜笑君

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006. 01)

C08L 67/02(2006. 01)

C08K 3/34(2006. 01)

C08K 5/29(2006. 01)

B29C 47/92(2006. 01)

B29C 45/76(2006. 01)

B29C 45/77(2006. 01)

B29C 45/78(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种全生物基树脂组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种全生物基树脂组合物,属于环保材料领域。本发明的全生物基树脂组合物,包括全生物降解材料聚乳酸、生物基碳化二亚胺类抗水解剂、无机滑石粉类成核剂以及具有柔性分子链的生物基聚酯材料类增韧剂;其具有高韧性和高耐水解性,且组合物的生物降解性能优越,材料中包含的有机高分子部分能够完全降解,同时保持了树脂组合物原料可再生性特点。

1. 一种全生物基树脂组合物,其特征在于,包括以下重量性配比组分:

聚乳酸 100重量份;
抗水解剂 0.5~2重量份;
成核剂 5~20重量份;
增韧剂 2~10重量份;

所述抗水解剂为生物基碳化二亚胺,所述成核剂为无机滑石粉,所述增韧剂为具有柔性分子链的生物基聚酯材料。

2. 根据权利要求1所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述生物基碳化二亚胺为来自植物油的多元醇类碳化二亚胺或来自植物油的多元醇类环状碳化二亚胺。

3. 根据权利要求1所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述的生物基碳化二亚胺为生物多元醇类比例为54%的生物基碳化二亚胺,具体的制备方法为:加入200克的Stabaxol P220聚碳化二亚胺至氮气环境中,加热至140℃时再加入238克的Agro12.0生物基多元醇,开始搅拌混合物,监测混合物中的NCO含量,直至NCO含量降为零,反应结束制得生物多元醇类比例为54%的生物基碳化二亚胺。

4. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述无机滑石粉的目数等级为3000~5000目。

5. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述具有柔性分子链的生物基聚酯材料为聚己内酯、聚丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯中、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯的一种或几种。

6. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述聚乳酸的光学纯度为90摩尔%以上。

7. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述的聚乳酸来自海正生物材料的Revode系列聚乳酸或NatureWorks公司的ingeo系列聚乳酸。

8. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述全生物基树脂组合物通过所述熔融共混造粒改性而成。

9. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述的全生物基树脂组合物的具体制备方法为:将配比好的聚乳酸、抗水解剂、成核剂和增韧剂的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。

10. 根据权利要求1或2或3所述的全生物基树脂组合物,其特征在于:所述全生物基树脂组合物用于通过注塑成型、吸塑成型、吹塑成型、纤维纺丝的塑料加工方法形成的成型品。

一种全生物基树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明属于环保材料领域,具体地涉及一种全生物基树脂组合物,具有良好的耐水解性能和韧性。

背景技术

[0002] 日常生活中所使用的塑料制品大多来源于石油基,由于近年来人们对于石油资源枯竭的担忧、空气中二氧化碳含量增加导致地球温室效应等问题,减少对石油基塑料的使用越来越有必要;然而,生物基塑料承载着原料可再生和生物降解性的优点,若能大规模的应用和使用来替代部分石油基塑料将是一种非常好的选择,在减少石油资源消耗的同时降低环境负荷;在生物塑料领域中,聚乳酸材料因为具有良好的耐热性和机械加工性能,在日用品、纺丝、和其它塑料制品领域中的应用正在逐步扩大。

[0003] 然而,聚乳酸由于其耐水解性低,以及材料本身具有很大的脆性,在使用过程中受到很大的限制;因此,需要通过对聚乳酸材料的后续改性来提高其耐水解性和韧性,弥补其在塑料制品领域应用范围受限的缺陷,从而使得聚乳酸材料达到大规模应用的目的;通常地,通过在聚乳酸材料中添加一定量的抗水解剂来提高其耐水解性能,通过添加增韧剂来提高其韧性。中国申请号为201180006421.X的专利公开了使用环状碳化二亚胺来提高聚乳酸的抗水解性能,制得了具有耐水解性能优异的聚乳酸树脂组合物。中国申请号为200910183185.3的专利公开了使用莱茵化学Stabaxol 1LF、日清纺HMV-8CA、日清纺LA-1和上海共价化学DCC的碳化二亚胺来制备具有优异耐水解性能的聚乳酸树脂。中国申请号为201210096514.2的专利公开了使用多功能聚碳化二亚胺和低分子量聚酯(例如:己二酸聚酯、聚己二酸乙二醇酯、邻苯二甲酸聚酯等)来制备一种具有良好耐水解性和柔韧性的聚乳酸纤维。中国申请号为201410802197.0的专利公开了一种增韧聚乳酸的制备方法,其使用乳酸-二元酸二元醇共聚物添加到聚乳酸中,通过熔融共混改性得到增韧聚乳酸。中国申请号为201180028896.9的专利公开了一种生物基碳化二亚胺的制备方法以及其在硬质泡沫/涂层类、CASE(涂层类、粘合剂类、密封剂类、弹性体类)、热塑性塑料类的聚氨酯上的用途。中国申请号为201310108172.6的专利公开了使用具有柔性分子链的生物基聚酯材料(B1和B3增韧剂)来提高聚乳酸的柔韧性。根据以上现有技术所公开的内容可知,为提高聚乳酸材料的耐水解性能大多使用添加石油基碳化二亚胺抗水解剂,破坏了聚乳酸所具有的生物降解性和可再生优点,同时对环境负荷带来一定的影响;虽然中国申请号201180028896.9的专利公开了生物基碳化二亚胺的制备方法和用途,但未曾在聚乳酸材料耐水解的应用上作进一步的研究。在提高聚乳酸柔韧性能方面,现有技术所公开的信息较为详尽,特别是中国申请号201310108172.6的专利公开了使用生物基聚酯材料来改善聚乳酸的韧性性能,虽然该现有技术解决了聚乳酸的脆性问题却未涉及到耐水解性的解决方案,此改性聚乳酸组合物在整体性能上存在缺陷。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术中存在的缺点与不足,提供一种全生物基树脂组合物,所述的全生物基树脂组合物为具有耐水解性高、柔韧性好的改性聚乳酸树脂组合物,同时保证改性后的树脂组合物具有生物可降解性。

[0005] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种全生物基树脂组合物,包括以下重量份配比的组分:

聚乳酸 100重量份;

抗水解剂 0.5~2重量份;

成核剂 5~20重量份;

增韧剂 2~10重量份;

上述各组分的重量份配比是指组合物改性前的各原料加入配比;

所述抗水解剂为生物基碳化二亚胺,所述成核剂为无机滑石粉,所述增韧剂为具有柔性分子链的生物基聚酯材料。

[0006] 所述的聚乳酸为全生物降解材料。

[0007] 所述的生物基碳化二亚胺为来自植物油的多元醇类碳化二亚胺或来自植物油的多元醇类环状碳化二亚胺。

[0008] 所述的生物基碳化二亚胺优选为生物多元醇类比例为54%的生物基碳化二亚胺,具体的制备方法为:加入200克的Stabaxol P220聚碳化二亚胺(莱茵化学生产的一种基于四甲基苯二甲基二异氰酸酯,NCN含量约14%)至氮气环境中,加热至140℃时再加入238克的Agro12.0生物基多元醇(Cargrill公司生产的一种OH数为74.5的生物基多元醇),开始搅拌混合物,监测混合物中的NCO含量,直至NCO含量降为零,反应结束制得生物多元醇类比例为54%的生物基碳化二亚胺。

[0009] 作为树脂组合物的成核剂,对改善聚乳酸的耐热效果有重要影响,其作为添加剂加入可在一定程度上提高聚乳酸的结晶速度,从而缩短聚乳酸的结晶时间来提高生产效率;现有技术中大多使用硅灰石、硫酸钙晶须或碳化硅等无机材料作为聚乳酸的成核剂,本发明所使用的为无机滑石粉,因其在聚乳酸改性中具有多种综合性能,例如:改善成型收缩性率、成品表面硬度、表面抗划痕性能、抗冲击强度等,同时,无机滑石粉作为一种无机物添加剂,与聚乳酸的生物降解性不冲突;而且,滑石粉的低成本可一定程度上降低聚乳酸树脂组合物的成本;然而,无机滑石粉的目数级别对聚乳酸的性能改变有一定的影响,目数较高或较低都对改性性能不利,因此,作为优选地,无机滑石粉的目数等级为3000~5000目。

[0010] 作为聚乳酸改性的增韧剂,通常可选择热塑性弹性体(TPE)、高分子量聚氨酯(PU)等,为保持聚乳酸的生物降解性和环境负荷的影响考虑,本发明选择生物基类聚酯,具体地是具有柔性分子链的生物基聚酯;所述具有柔性分子链的生物基聚酯材料为聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、聚丁二酸乙二醇酯中的一种或几种;所述的生物基聚酯具有生物质来源的特性和生物降解的性能,与聚乳酸具有良好的相容性,同时可改善聚乳酸的柔韧性;优选地,作为具有柔性分子链的生物基聚酯为聚己内酯材料。

[0011] 所述的聚乳酸的光学纯度为90摩尔%以上,优选地光学纯度在98摩尔%以上。

[0012] 所述的聚乳酸来自海正生物材料的Revode系列聚乳酸或NatureWorks公司的Ingeo系列聚乳酸;聚乳酸(PLA)是以玉米、木薯等农作物为原料,经微生物发酵、提取制得

乳酸,再经过精制、脱水低聚、高温裂解、聚合而成;其具有优异的生物降解性,废弃后一年内能被土壤中的微生物完全降解,对环境不产生污染;其本身属脂肪族聚酯,具有通用高分子材料的基本特性,有着良好的机械加工性能,因其原料为可再生植物资源,而非传统塑料取自石油,所以能实现真正意义上的节能环保;其分子结构单元可由聚-L乳酸或聚-D乳酸或两种组合组成;根据研究,聚乳酸的光学纯度较低时,其结晶性能、熔点都会下降,难以维持高耐热性,因此,聚乳酸的光学纯度需维持在90%(摩尔比)以上,优选地光学纯度为98%(摩尔比)以上。

[0013] 所述全生物基树脂组合物通过所述熔融共混造粒改性而成。

[0014] 所述的全生物基树脂组合物的具体制备方法为:将配比好的聚乳酸、抗水解剂、成核剂和增韧剂的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。

[0015] 所述全生物基树脂组合物用于通过注塑成型、吸塑成型、吹塑成型、纤维纺丝的塑料加工方法形成的成型品。具体的成型品比如:注塑水杯、注塑饭盒、吸塑餐盒、纺丝袜子、纺丝棉被等。

[0016] 综上所述,本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果:

本发明的全生物基树脂组合物兼具高韧性和高耐水解性,且组合物的生物降解性能优越,材料中包含的有机高分子部分能够完全降解,同时保持了树脂组合物原料可再生性特点。

[0017]

具体实施方式

[0018] 下面结合实施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。

[0019] 一种生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)的制备方法,具体步骤如下:

加入200克的Stabaxol P220聚碳化二亚胺(莱茵化学生产的一种基于四甲基苯二甲基二异氰酸酯,NCN含量约14%)至氮气环境中,加热至140℃时再加入238克的Agro12.0生物基多元醇(Cargill公司生产的一种OH数为74.5的生物基多元醇),开始搅拌混合物,监测混合物中的NCO含量,直至NCO含量降为零,反应结束制得生物多元醇类比例为54%的生物基碳化二亚胺。

[0020] 实施例1

一种全生物基树脂组合物,按以下各组分重量份进行配比:聚乳酸(海正生物材料REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)2份,滑石粉(3000目)5份,聚己内酯2份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0021] 实施例2

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料 REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)2份,滑石粉(3000目)5份,聚丁二酸丁二醇酯10份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0022] 实施例3

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料 REVODE190)100份,生物基环状碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)2份,滑石粉(3000目)5份,聚己内酯5份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0023] 实施例4

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料 REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)0.5份,滑石粉(3000目)5份,聚己内酯5份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0024] 实施例5

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料 REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)2份,滑石粉(5000目)5份,聚己内酯5份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0025] 实施例6

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料 REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)2份,滑石粉(3000目)20份,聚己内酯5份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0026] 实施例7

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)2份,滑石粉(5000目)20份,聚己内酯10份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0027] 实施例8

全生物基树脂组合物按以下各组分重量份进行配比：聚乳酸(海正生物材料REVODE190)100份,生物基碳化二亚胺(生物多元醇类比例为54%)1份,滑石粉(3000目)5份,聚己内酯2份;将配比好的混合物置于双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆各段温度设定分别为:190℃、200℃、210℃、220℃、205℃,转速为:50rpm,造粒后置于注塑机中注塑成型,注塑温度为205℃,注塑压力为100mpa,熔体在模具中的冷却时间为38秒,模具温度设定为100℃,得到全生物基树脂组合物。对该组合物进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0028] 对比例

对比例为聚乳酸(海正生物材料REVODE190)基体。

[0029] 对上述实施例1-8及对比例的进行机械特性和抗水解性能进行测试,结果见表1和表2。

[0030] 表1 全生物基树脂组合物的机械特性检测结果

测试方法(标准)	机械特性(未老化)		
	GB/T1040-1992	GB/T1040-1992	GB/T1043-1992
测试项目(单位)	拉伸强度(Mpa) ≥	断裂伸长率(%) ≥	冲击强度(KJ/m ² , Izod)
对比例	50	3.0	2.2
实施例1	60	4.2	5.1
实施例2	69	5.5	8.2
实施例3	62	4.6	6.4
实施例4	63	4.7	6.6
实施例5	65	4.9	6.8
实施例6	61	4.4	6.1
实施例7	67	5.2	7.8
实施例8	58	4.0	4.9

抗水解性能,老化的条件为老化烘箱 80℃、湿度80%,老化48小时;检测结果见表2。

[0031] 表2 全生物基树脂组合物的抗水解性能检测结果

测试方法 (标准)	机械特性 (老化 48 小时)		
	GB/T1040-1992	GB/T1040-1992	GB/T1043-1992
测试项目 (单位)	拉伸强度 (Mpa) ≥	断裂伸长率 (%) ≥	冲击强度 (KJ/m ² , Izod)
对比例	31	1.3	1.2
实施例 1	45	3.2	3.8
实施例 2	52	5.8	6.1
实施例 3	48	3.4	4.8
实施例 4	47	3.7	4.7
实施例 5	51	3.9	5.1
实施例 6	46	5.1	4.3
实施例 7	51	5.3	5.1
实施例 8	42	3.1	2.5

上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。