



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103459498 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201280017779.7

(22)申请日 2012.04.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103459498 A

(43)申请公布日 2013.12.18

(30)优先权数据

PP26-2011 2011.04.11 SK

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.10.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/SK2012/000004 2012.04.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/141660 EN 2012.10.18

(73)专利权人 斯洛伐克科学院聚合物研究所

地址 斯洛伐克布拉迪斯拉发

(72)发明人 P·亚历克斯 I·乔达克

D·巴科什 P·布干佳

M·帕伍拉克科娃 K·托曼诺娃

F·本诺维科 R·普拉韦科

M·米哈莉克 M·波托索娃

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 陈建芳 阎斌斌

(51)Int.Cl.

C08L 67/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101205356 A, 2008.06.25,

CN 101098932 A, 2008.01.02,

CN 101875763 A, 2010.11.03,

审查员 李瑶

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

可变形性高的生物可降解聚合物组合物

(57)摘要

本发明涉及生物可降解聚合物组合物,该组合物含有5—95重量%的聚羟基链烷酸酯和95—5重量%的聚乳酸或丙交酯,添加有2—67份的增塑剂或增塑剂混合物/100份的聚合物共混物。本发明还涵盖含有0.05—5重量%的活性添加剂的组合物。增塑剂选自化学物质,诸如柠檬酸酯、甘油酯、磷酸酯、癸二酸酯和其他液体有机低分子量聚酯。活性添加剂选自一组化学物质诸如丙烯酸类聚合物、环氧化的丙烯酸类聚合物、二异氰酸酯及其衍生物、环氧化的油、各种单体与甲基丙烯酸缩水甘油酯和其他物质的低聚共聚物。

1.生物可降解组合物,其由5-95重量%的聚- β -羟基丁酸酯和95-5重量%的聚乳酸或丙交酯组成,并含有2-67份的增塑剂或增塑剂混合物/100份的聚合物共混物,其特征在于所述增塑剂选自由以下组成的组:柠檬酸酯、甘油酯、磷酸酯、癸二酸酯。

2.权利要求1的生物可降解组合物,其进一步包含0.05-5重量%的活性添加剂,其特征在于所述活性添加剂选自由以下化学物质组成的组:丙烯酸类聚合物、环氧化的丙烯酸类聚合物、二异氰酸酯、环氧化油、Joncryl 4368和聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-共-甲基丙烯酸酯共聚物。

可变形性高的生物可降解聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及基于生物可降解聚合物的组合物,所述组合物具有改善的性能。所述组合物基于聚羟基丁酸酯和聚乳酸的聚合物共混物,以合适的增塑剂塑化,添加增韧的增容剂(flexibilizing compatibilizer),所述组合物的特点是具有改善的性能,尤其是高韧性并适用于包装的生产。

背景技术

[0002] 在过去的二十年中,观察到对来自可再生资源的聚合物兴趣增加,尤其是因为这些聚合物对于在农业和在包装中的应用而言是生态友好型的,而且也关系到有限的原油资源。在应用有所增加的这些聚合物中,聚乳酸(poly(lactic acid)(PLA))或聚交酯(poly(lactide))特别受关注,因为聚乳酸是由农业产品产生的并且易于生物降解。丙交酯(lactide)是由丁酸制备的环状二聚体,其通过各种来源的淀粉或糖的发酵而产生(L. Yu等/Prog. Polym. Sci. 31, 576-602; 2006)。已知晓PLA多年,但仅在最近用于生产该单体的技术工艺才达到了从经济的角度来看也可接受的阶段。这种进步已引起了生物可降解塑料应用的急剧发展(Y. Tokiwa等, Int. J. Mol. Sci., 10, 3722-3742; 2009)。

[0003] 多种微生物产生特别的一组天然聚酯,这些微生物利用聚酯作为碳源和能量的来源。上世纪初科学文献中已描述了聚- β -羟基丁酸酯(PHB),认为其更多的是一种奇特的物质而非真正有用的聚合物。对塑料应用的生态方面的忧虑增加导致了对PHB的大量研究以及其后的商业化。用 β -羟基丁酸酯与 β -羟基戊酸酯共聚来进行处理PHB的脆性,其是关于物理性能的主要缺点(Holmes等/EP0052459; 1982)。通常用标准的加工设备来加工PHB,但是有限的商业应用与某些技术问题有关。从这个角度来看,热稳定性低和结晶动力学慢似乎是最重要的因素。另外一个限制性现象是该聚合物的价格相当高。

[0004] 科学文献和专利中描述了多种生物可降解材料及其加工工艺。最终的材料通常代表聚合物成分的共混物(blends),所述共混物根据成分的分布、它们的分散以及各成分之间的相互作用而具有合适的形态。聚合物共混物是两种或多种聚合物的物理或机械混合物,其中不同聚合物的长分子链之间或者仅存在次级分子间相互作用,或者不同聚合物的链仅部分共交联(cocrosslinked)。通常聚合物共混物在汽车或电气-电子工业中用作工程塑料。大多数情况下聚合物共混物由常规聚合物形成。基于天然聚合物的共混物往往会使原始成分的特定极限性能得到改善。共混的目的是扩展来自可再生天然资源的聚合物的应用以得到具有较高附加值的产品(有多种生物材料应用于药品),而目标是在包装、尤其是用于营养品的特殊包装中的大容量应用。

[0005] 上文提及的两种聚合物,PHB和PLA,均具有较高的强度和刚性(stiffness)。它们易于用标准的塑料技术进行加工,但是广泛应用由于某些极限性能以及加工参数而受到限制。其中,热稳定性低和结晶慢是这些聚合物需要准确调整其加工条件的原因。而且,PHB的高价格是限制大容量应用的另一因素。关于机械性能,必须提到极限形变低使得两种聚合物的脆性相当高、韧性(toughness)相当低。

[0006] 已报道了几种工艺用于增加韧性。最有效的工艺似乎是 β -羟基丁酸酯与 β -羟基戊酸酯共聚(Holmes等/EP0052459;1982)或与聚羟基脂肪酸酯的较高的同源物共聚。然而,该工艺导致聚合物的价格大大提高(Organ S.J.,Barham P.J.J.Mater.Sci.26,1368,1991)。另外一个选择包括加入增塑剂,但是如果没有其他调整的话,该工艺获得的效果不大且不足(Billingham N.C.,Henman T.J.,Holmes P.A.Development in Polymer Degradation7,第7章,Elsevier Sci publ.1987)。能够提供良好性能的一种特别的工艺是在高于RT但低于熔点的温度进行压延(calendering)。但是,这种工艺仅适用于生产很薄的箔片(Barham P.J.,KellerA.,J.Polymer Sci.,Polym.Phys.Ed.24,691986)。应用固态下的粉末挤出可抑制材料成型过程中的热降解(Luepke T.,Radusch H.J.,Metzner K.,Macromol.Symp.127,227,1998),但该工艺要求很高并且也不代表通常和广泛应用的加工技术。一种简单的工艺包括在实现完全结晶之后加热已成型材料至约120℃或更高的温度,但是实现的韧性增加仅仅是部分的,因为断裂时的形变据报道达到了约30%,曾发表约60%的最大值(de Koning G.J.M.,Lemstra P.J.,Polymer34,4098,1993)。

[0007] 对聚合物材料进行改性的一种有效途径包括与其他塑料共混。这种情况下,相信向脆性材料加入韧性塑料是正确的改性,同时接受强度和模量的某些降低。

[0008] PLA和PHB是来自可再生资源的生物可降解聚合物,目的是生产具有优良的极限性能尤其是强度和刚性的生态友好型聚合物材料。另一方面,这两种聚合物都很脆,可变形性小。这种行为限制了很多潜在应用。对PLA/PHB共混物的基本研究显示,机械性能接近于与共混物中成分比例有关的叠加值。并且,大多数这些共混物不能简单地与第三种聚合物混合,因为几乎总是会观察到机械性能值的急剧下降(T.Yokohara a M.Yamaguchi, Eur.Polym.J.44,677-685;2008)。

[0009] PLA和PHB及其共聚物的共混物及是很多国际专利的主题。专利W0/2007/095712(Fernandes J.,等)描述了环境可降解的组合物以及由PLA和PHB及其共聚物来制备这些组合物的方式,所述方式应用了天然来源的增塑剂、天然纤维和其他天然填充剂、热稳定剂、成核剂、增容剂、表面活性剂、和加工助剂。同一个发明人提交了类似的专利(W0/2007/095709),通过添加另一种生物可降解聚合物即聚己内酯扩展了组合物,其不基于可再生资源,但是由于韧性显著增加而大大扩展了这些材料的应用。同一发明人的专利W0/2007/095711描述了生物可降解聚合物组合物及它们的制备方式;混合物的组成为:PLA或其共聚物、来自可再生资源的增塑剂、成核剂、表面活性剂和热稳定剂。

[0010] 其他专利公开了重要的知识。专利(A.Mohanty,W0/2007/022080)描述了纳米复合物结构的生物可降解聚合物组合物,该组合物用于包装,基于PLA和PHB与丁烯己二酸酯和对苯二酸酯共聚物的聚合物共混物;共混物中含有改性的粘土颗粒。预期这些复合物用于包装,所述包装的阻隔性能增加。另一个专利(D.Shichen a Ch.Keunsuk,W0/2010/151872)是关于对水分的阻隔性能,其在形成分层双轴向箔的条件下使用了与PHB共挤出的PLA组合,适于表面的金属化。所提到的两种聚合物均可通过与其他聚合物成分混合来改性。

[0011] PLA/PHB共混物在药品中的应用是几篇实验论文和专利的主题。预期具有羟基磷灰石的高度多孔复合物应用于组织工程。与单纯的PHB相比,实现了结晶度的显著下降,导致组织中更快的生物降解(N.Sultana a M.Wang,J.Experim.Nanoscience3,121-132;2008)。专利US622316B1(作者U.J. Hänggi,E.Schecklies)中的PLA和PHB共混物提示用作

分析测试中的载体,代替聚苯乙烯。

[0012] 可见有多个专利涉及PLA/PHB共混物的各个方面的改善,既有相关于极限性能(机械性能以及特殊行为例如阻隔性能)又有相关于加工参数。然而,没有专利声明韧性和可变形性的显著改善,如果已经获得了所述行为,基于PLA和PHB共混物的生物可降解材料的脆性应该会降低。韧性改善的共混物总是含有韧性极强的第三聚合物成分,例如聚己内酯或由丁二醇酯化的脂肪酸和对苯二甲酸的共聚酯。专利US2008/0050603A1处理的问题是增加PLA(非共混物)的韧性,其中作者J.R.Randall,K.Cink和J.C.Smith建议通过与每摩尔平均含有2—15个游离环氧基团的丙烯酸酯聚合物或共聚物反应而向PLA中引入长链分支。

[0013] 为了调整加工参数,建议应用多官能度扩链剂。为了该目的,推荐含有环氧基团的低聚物。环氧与末端羧基基团反应,导致形成具有较高摩尔质量和较高粘度的酯。该组的商业产品是BASF生产的商品名为Joncryl的种类。例如,加入少量的Joncryl-ADR改善了PLA的流变学以及机械性能(British Plastics&Rubber, Publ.Date:01-JUN-10)。几个专利描述了环氧-丙烯酸酯共聚物对多种方式的PLA加工(熔融,乳胶)的效果。J.R.Randall等在专利US7566753中描述了一种有效且通用的方法用于通过标准的熔融加工工艺来生产分支的PLA。仅有很少的专利使用相同的原理制备分支的PHB或者更一般地PHAs。这些很少的专利中的一个专利WO/2010/008445,要求保护制备分支PHB组合物的方法及其应用,所述应用利用了归因于添加Joncryl ADR4368-CS(苯乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯)的分支,并且导致PHA熔融物的较高强度。

[0014] 本发明提议了一种改善PLA/PHB共混物的加工参数和机械性能尤其是韧性的方式。新的共混物显示出出乎意料的行为。通常当目标是增加脆性聚合物的韧性时,会加入具有高可变形性的成分,此时要接受模量的某些降低以及很多情况下还包括强度的某些降低。根据本发明,通过将两种脆性塑料共混来实现所需的韧性增加的非常强烈的效果。新的聚合物组合物正在形成具有显著增加的韧性的材料,尤其由在断裂时的高度伸长所证实。当与共混物的每一种聚合物成分(如果不存在另一种成分时单独测试该成分)比较时,这种效果极其明显,即使所述每一种聚合物成分经适当地增塑。这种行为,即当混合两种脆性聚合物时导致形成了韧性共混物,是出乎意料的和独特的。

发明内容

[0015] 根据本发明第一方面,描述了一种形成由5—95重量%的聚羟基链烷酸酯和95—5重量%的聚乳酸或丙交酯组成的生物可降解组合物的方法,对于100份的聚合物共混物,加入2—67份的一种增塑剂或几种增塑剂的混合物。

[0016] 根据本发明第二方面,所述组合物含有0.05—5重量%的活性添加剂。

[0017] 本发明另外的方面限定了增塑剂为柠檬酸酯、甘油酯、磷酸酯、癸二酸酯或其他液体低分子量酯或聚酯。

[0018] 根据进一步的方面,所述活性添加剂选自一组化学物质诸如丙烯酸类聚合物、含环氧基的丙烯酸类聚合物、二异氰酸酯和前述物质的衍生物、环氧化油、各种单体与甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸酯和其他物质的低聚共聚物。

[0019] 实施本发明的最佳方式

[0020] 实施例1

[0021] 用实验室双螺杆挤出机在熔融温度190℃制备表1所示组分的混合物。通过圆形的模具挤出该共混物,水浴冷却,干燥后造粒。用实验室单螺杆挤出机利用颗粒制备100微米厚的箔片;熔融温度为190℃,挤出机速度为30rpm(每分钟转数)。由这些箔片制备15mm宽的条带,用于按照标准STN ISO527来检测拉伸性能。用万能试验机Zwick Roel在室温和钳紧移动(clamp movement)速率50毫米/分钟进行拉伸测试。由应力-应变曲线确定了断裂时的拉伸强度和断裂时的相对形变,韧性计算为应力-应变曲线下的积分面积。结果见表1。

[0022] 表1所制备的共混物(PLA-聚乳酸,PHB-聚羟基丁酸酯,TAC-三醋酸甘油酯)的组分和性能(断裂时的伸长- ϵ_b ,断裂时的拉伸强度- σ_b)

[0023]			1	2	3	4
	PLA	重量份数	0	100	70	70
[0024]	PHB	重量份数	100	0	30	30
	TAC	重量份数	0	0	0	10
	ϵ_b	%	3	4.2	25	326
	σ_b	MPa	27.5	53	41.5	24.7
	韧性	au	124	334	1556	12078

[0025] 实施例2

[0026] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表2所示的组分和性能。

[0027] 表2.所制备的共混物的组分和性能。

[0028]			5	6	7	8
	PLA	重量份数	90	90	95	5
	PHB	重量份数	10	10	5	95
	TAC	重量份数	0	10	10	10
	ϵ_b	%	3.1	101	12	7
	σ_b	MPa	57.7	40.5	45.5	37.5
	韧性	au	268	6136	4720	3130

[0029] 实施例3

[0030] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表3所示的组分和性能。

[0031] 表3.所制备的共混物的组分和性能。

[0032]

		9	10
PLA	重量份数	20	20
PHB	重量份数	80	80
TAC	重量份数	0	10

ϵb	%	15	270
σb	MPa	39.1	27.3

[0033]

韧性	au	880	11057
----	----	-----	-------

[0034] 实施例4

[0035] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表4所示的组分和性能。

[0036] 表4.所制备的共混物的组分和性能。

[0037]

		11	12	13	14
PLA	重量份数	10	10	10	10
PHB	重量份数	90	90	90	90
TAC	重量份数	0	8	37	60
ϵb	%	3	6	14	7
σb	MPa	17	16.5	9.7	6.7
韧性	au	77	149	204	120

[0038] 实施例5

[0039] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表5所示的组分和性能。

[0040] 表5.所制备的共混物的组分和性能。

[0041]

		15	16
PLA	重量份数	50	50
PHB	重量份数	50	50
TAC	重量份数	0	10
ϵb	%	2.8	300
σb	MPa	39.5	27.2
韧性	au	166	12240

[0042] 实施例6

[0043] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表6所示的组分和性能。

[0044] 表6.所制备的共混物的组分和性能。

[0045]			17	18
	PLA	重量份数	85	85
	PHB	重量份数	15	15
	TAC	重量份数	0	10
	εb	%	15	368
	σb	MPa	58	29.5
	韧性	au	1305	16284

[0046] 实施例7

[0047] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表7所示的组分和性能。

[0048] 表7.所制备的共混物的组分和性能。

[0049]

		17	19
PLA	重量份数	85	85
PHB	重量份数	15	15
柠檬酸三乙酯	重量份数	0	12
ϵb	%	15	375
σb	MPa	58	28.2
韧性	au	1305	15863

[0050] 实施例8

[0051] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表8所示的组分和性能。

[0052] 表8.所制备的共混物的组分和性能。

[0053]

		20	21	22
PLA	重量份数	85	85	85
PHB	重量份数	15	15	15
柠檬酸三乙酯	重量份数	14	7	0
TAC	重量份数	0	7	14
ϵb	%	450	445	462
σb	MPa	26.9	27.8	29.1
韧性	au	18158	18557	20166

[0055] 实施例9

[0056] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表9所示的组分和性能。

[0057] 表9.所制备的共混物的组分和性能。

[0058]

		23	24	25	26
PLA	重量份数	85	85	85	85
PHB	重量份数	15	15	15	15
增塑剂	10 重量份数	柠檬酸 三乙酯	磷酸 三辛酯	癸二酸 二丁酯	癸二酸 二辛酯
εb	%	460	472	410	453
σb	MPa	25	26,4	31,8	30,8
韧性	-	17250	18691	18557	20928

[0059] 实施例10

[0060] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表10所示的组分和性能。

[0061] 表10.所制备的共混物的组分和性能。

[0062]

		1	2
PLA	重量份数	90	90
PHB	重量份数	10	10

[0063]

TAC	重量份数	10	10
Joncaryl 4368	重量份数	0	2
εb	%	101	290
σb	MPa	40.5	30.4
韧性	au	6136	13224

[0064] Joncaryl-含有环氧官能团的苯乙烯-丙烯酸树脂

[0065] 实施例11

[0066] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表11所示的组分和性能。

[0067] 表11.所制备的共混物的组分和性能。

[0068]

		3	4	5	6
PLA	重量份数	50	50	50	50
PHB	重量份数	50	50	50	50
TAC	重量份数	10	10	10	10
Joncryl 4368	重量份数	0	0,05	2	5
εb	%	300	350	401	395
σb	MPa	27.2	28.1	29.0	30.5
韧性	au	12240	14752	17443	18071

[0069] 实施例12

[0070] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表12所示的组分和性能。

[0071] 表12.所制备的共混物的组分和性能。

[0072]

		7	8	9	10	11	12
PLA	重量份数	85	85	85	85	85	85
PHB	重量份数	15	15	15	15	15	15
TAC	重量份数	2	2	10	10	67	67
Joncryl 4368	重量份数	0	2	0	2	0	2

[0073]

εb	%	16	180	300	350	561	572
σb	MPa	55.2	49.3	32.4	29.2	20.8	21.2
韧性	-	1324	13311	14580	15330	11668	18189

[0074] 实施例13

[0075] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表13所示的组分和性能。

[0076] 表13.所制备的共混物的组分和性能。

[0077]

		13	14
PLA	重量份数	85	85
PHB	重量份数	15	15
TAC	重量份数	9	8
环氧化菜油	重量份数	1	2
εb	%	350	330
σb	MPa	35.2	42.8
韧性	au	18480	21186

[0078] 实施例14

[0079] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表14所示的组分和性能。

[0080] 表14.所制备的共混物的组分和性能。

[0081]

		15	16
PLA	重量份数	85	85
PHB	重量份数	15	15
柠檬酸三乙酯	重量份数	12	12
环氧化菜油	重量份数	1	2
εb	%	357	412
σb	MPa	35	41.1

[0082]

韧性	au	18742.5	25399.8
----	----	---------	---------

[0083] 实施例15

[0084] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表15所示的组分和性能。

[0085] 表15.所制备的共混物的组分和性能。

[0086]			17	18	19	20	21
	PLA	重量份数	85	85	85	85	85
	PHB	重量份数	15	15	15	15	15
	增塑剂	类型	TAC	TEC	TOF	DBS	TAC/TEC
		重量份数	12	12	12	12	6/6
	Joncryl 4368	重量份数	1	1	1	1	1
	εb	%	356	318	371	307	354
	σb	MPa	48.3	42.5	39.1	41.5	37.4
	韧性	au	25792.2	20272.5	21759.15	19110.75	19859.4

[0087] TAC-三醋酸甘油酯,TEC-柠檬酸三乙酯,TOF-磷酸三辛酯,DBS-癸二酸二丁酯

[0088] 实施例16

[0089] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表16所示的组分和性能。

[0090] 表16.所制备的共混物的组分和性能。

[0091]			22	23	24	25
	PLA	重量份数	85	85	85	85
	PHB	重量份数	15	15	15	15
	添加剂	类型	ESO	EEO	HMDI	PEGMM
		重量份数	1	1	1	1
	TAC	重量份数	12	12	12	12
[0092]	εb	%	298	301	315	288
	σb	MPa	41.5	38.2	44.7	37.9
	韧性	au	18551	17247	21121	16373

[0093] ESO-环氧化大豆油,EEO-环氧化橄榄油,HMDI-六亚甲基二异氰酸酯,PEGMM-聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-共-甲基丙烯酸酯共聚物(polyethylene-glycidyl methacrylate-c0-methacrylate)

[0094] 实施例17

[0095] 根据实施例1所述程序,制备了共混物,其具有表17所示的组分和性能。

[0096] 表17.所制备的共混物的组分和性能。

[0097]

		26	27	28	29
PLA	重量份数	95	95	5	5
PHB	重量份数	5	5	95	95
TAC	重量份数	10	10	10	10
Joncryl 4368	重量份数	0	2	0	2
ϵb	%	358	392	180	220
σb	MPa	47.5	49.9	28.1	30.5
韧性	au	25507	29341	5058	10065

[0098] 工业应用性

[0099] 本发明共混物意在应用于需要生物可降解性和高韧性的组合的所有应用中尤其是包装中。