



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102898667 B

(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201110375786.1

(22)申请日 2011.11.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102898667 A

(43)申请公布日 2013.01.30

(30)优先权数据

10-2011-0076017 2011.07.29 KR

(73)专利权人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

专利权人 韩国技术教育大学校产学协力团

(72)发明人 洪采焕 韩道锡 南炳旭

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 李巍

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 67/04(2006.01)

(56)对比文件

JP 特開2005-187626 A, 2005.07.14, 说明书全文.

JP 特開2005-42084 A, 2005.02.17, 说明书全文.

审查员 崔明

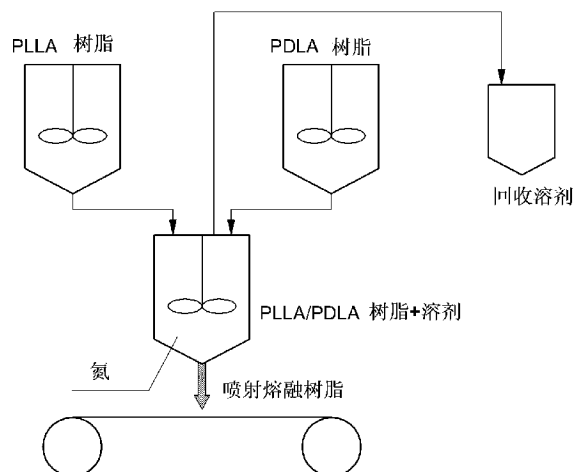
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

使用溶剂浇铸法的聚乳酸立体复合物的制造方法

(57)摘要

本发明公开一种聚乳酸膜的制造方法。更具体地,本发明涉及通过规定的使立体复合物晶体的含量为100%的溶剂的沸点和蒸发时间而稳定有效地获得最优化的立体复合物晶体的方法。



1. 一种聚乳酸立体复合物膜的制造方法,包括以下步骤:

从二氯甲烷、二氯乙烷、二噁烷或四氯乙烷中选择溶剂;

用方程式1计算最小蒸发时间以生成立体复合物晶体;

方程式1

$$y=0.0042x_2-0.2769x+10\pm 5$$

其中x是所述溶剂的沸点,y是所述溶剂的蒸发时间,

在所选择的溶剂中混合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸;和

以最小时间蒸发所选择的溶剂以提供聚乳酸立体复合物膜,

其中所述聚乳酸立体复合物膜仅由聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的立体复合物晶体组成。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中将5-10重量份的所述聚-L-乳酸和所述聚-D-乳酸的混合物加入100重量份的所述溶剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述聚-L-乳酸与所述聚-D-乳酸的重量比在1:0.5至1:1.5的范围内。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚-L-乳酸和所述聚-D-乳酸在所述溶剂中在15-40℃混合1-3小时。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述蒸发在15-40℃进行12-24小时。

6. 一种通过权利要求1所述的方法制备的聚乳酸膜。

使用溶剂浇铸法的聚乳酸立体复合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用溶剂铸造法制造聚乳酸立体复合物膜的方法。

背景技术

[0002] 石油化学类塑料因其可大量生产性、轻巧和低成本的优势被长期用于我们的日常生活中。不利的是,其不同于木材或其它天然出现的材料,不容易降解且积聚在土壤中。而且,因焚化过程中大量二氧化碳的排放,该塑料已被认为是全球变暖的主要罪因之一。因对可用化石燃料的消耗,预计油价会保持相对高,且为防止全球变暖对石油化学类塑料的管制变得更为严格。

[0003] 在这方面,可以被微生物(细菌、真菌等)降解的树脂或可生物降解塑料已经作为后石油材料而被积极研究。可生物降解树脂的例子包括具有脂肪族羧基酯单元的聚羟基羧酸,例如聚乳酸、聚己内酯、和聚羟基丁酸酯。

[0004] 其中,聚乳酸具有优异的耐热性以及均衡的着色与机械强度。聚-L-乳酸(下文也称作PLLA)或聚-D-乳酸(下文也称作PDLA)具有约170℃的熔点。尽管熔点相对高,但是与现有的由聚对苯二甲酸乙二酯或聚对苯二甲酸丁二酯表示的石油化学类聚酯相比,它们具有差的耐热性,因此不适用于各种应用。例如,当使用聚乳酸来制造食品容器时,不可以将热食品放在容器中。因而,需要更好的耐热性。

[0005] 为提高耐热性,采用例如交联、络合(纳米复合材料或立体复合物)、高结晶化等的方法。其中之一是通过混合光学异构体聚-L-乳酸和聚-D-乳酸而制备熔点比均聚乳酸(PLA)高约50℃的立体复合物晶体的方法。

[0006] 然而,用该方法,除立体复合物晶体之外还形成均PLA晶体,且通过加热难以获得仅由立体复合物晶体组成的立体复合物。均PLA的存在干扰立体复合物的高熔点特性的充分利用。因此,强烈需要制备不含均PLA的PLA立体复合物的技术。

发明内容

[0007] 本发明提供仅包括立体复合物晶体而没有均PLA的聚乳酸膜的制造方法。

[0008] 本发明还提供通过指定的使立体复合物晶体的含量为100%的溶剂的沸点和蒸发时间,稳定有效地获得最优化的PLLA和PDLA的立体复合物晶体的方法。

[0009] 从下述详细的说明书、附图、和权利要求,其它特征和方面将显而易见。

[0010] 一方面,本发明提供聚乳酸立体复合物膜的制造方法,包括以下步骤:(i)在溶剂中混合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸;和(ii)蒸发溶剂以浇铸所得的聚乳酸混合溶液。

[0011] 另一方面,本发明提供聚乳酸立体复合物膜的制造方法,包括以下步骤:(i)在溶剂中混合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸;和(ii)蒸发溶剂以提供聚乳酸立体复合物膜。

附图说明

[0012] 现在将参考本发明的某些示例性实施方式来详细地描述本发明的上述和其它目

的、特征和优势。附图仅仅意在用于举例说明，而无意于限制本发明。

[0013] 图1示意说明根据本发明的通过溶剂浇铸法制备膜的方法；

[0014] 图2显示通过GPC测量聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的重均分子量的结果；

[0015] 图3显示针对实施例1和比较例的DSC分析结果；且

[0016] 图4显示使立体复合物晶体的含量为100%的溶剂的沸点和蒸发时间之间的关系。

具体实施方式

[0017] 下面将详细地参照本发明的各个实施方式，其实例图示在所附附图中并在下文加以描述。尽管将结合示例性实施方式描述本发明，但应当理解，本说明书无意于将本发明局限于这些示例性实施方式。相反，本发明不仅要涵盖这些示例性实施方式，还要涵盖由所附权利要求所限定的本发明的精神和范围内的各种替代形式、修改、等效形式和其它实施方式。

[0018] 一方面，本发明提供聚乳酸立体复合物膜的制造方法，包括以下步骤：(i) 在溶剂中混合聚-L-乳酸和聚-D-乳酸；和(ii) 蒸发溶剂以提供聚乳酸立体复合物膜。在某些实施方式中，为提高聚乳酸的耐热性，通过混合光学异构体聚-L-乳酸和聚-D-乳酸并由此形成立体复合物晶体而制备聚乳酸膜。

[0019] 在本发明的具体的实施方式中，选取满足方程式1的溶剂。

[0020] 方程式1

[0021] $y = 0.0042x^2 - 0.2769x + 10 \pm 5$

[0022] 其中，x是溶剂的沸点，y是溶剂蒸发时间。

[0023] 根据本发明，由于可以理论上预测根据溶剂仅生成立体复合物晶体所需的最小时间，因此可以稳定地制备仅由PLLA和PDLA的立体复合物晶体组成的最优化膜。具体地，可以预测最小时间，且可以防止过量的蒸发用燃料消耗。

[0024] 在本发明的具体实施方式中，将5-10重量份的聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的混合物加入100重量份的溶剂。基于100重量份的溶剂以5-10重量份的量加入聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的混合物。当聚乳酸混合物的添加量基于溶剂小于5重量份时，需要相对长的时间形成立体复合物晶体。同时，如果聚乳酸混合物的添加量大于10重量份，聚乳酸在溶剂中可能不充分地溶解，由此使得难以形成立体复合物晶体。可以通过在分别的溶剂中溶解聚-L-乳酸和聚-D-乳酸然后将它们混合或者通过在溶剂中同时溶解聚-L-乳酸和聚-D-乳酸实现与溶剂的混合。

[0025] 在本发明的具体实施方式中，聚-L-乳酸与聚-D-乳酸的重量比在约1:0.2至约1:1.8的范围内。在本发明的具体实施方式中，聚-L-乳酸与聚-D-乳酸的重量比在约1:0.4至约1:1.6的范围内。在本发明的具体实施方式中，聚-L-乳酸与聚-D-乳酸的重量比在约1:0.5至约1:1.5的范围内。更具体地，聚-L-乳酸与聚-D-乳酸的重量比可以是1:1。当以相似的量使用聚-L-乳酸和聚-D-乳酸时，更容易稳定地形成立体复合物晶体。

[0026] 在本发明的具体实施方式中，溶剂是二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、二噁烷、四氯乙烷、戊烷、石油醚、己烷、庚烷、二乙醚、三乙胺、叔丁基甲基醚、环己烷、丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、二乙基酮、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯、二甲氧基乙烷、苯、1-氯丁烷、THF、HMPA、2-乙氧基乙基醚、N,N-二甲基乙酰胺、DMF、吡啶、苯甲腈、1-甲基-2-吡咯烷酮、乙

酸酐、DMSO、氯苯、二硫化碳、1,2-二氯苯、硝基甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、四氯化碳或其混合物。更具体地,本发明中使用的溶剂是二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、二噁烷、四氯乙烷或其混合物,但可以使用任何在满足方程式1的同时能够溶解聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的溶剂,而不限于上述溶剂。

[0027] 在某些实施方式中,膜包括0%的均PLA晶体。在其它实施方式中,膜包括0%至1%的均PLA晶体。

[0028] 在本发明的具体实施方式中,膜可以在膜中包括99%或更多的PLLA和PDLA的立体复合物晶体。

[0029] 在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中在0-100℃混合。在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中在10-50℃混合。在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中在15-40℃混合。

[0030] 在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中混合0.25-24小时。在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中混合0.5-12小时。在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中混合1-10小时。在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中混合1-3小时。

[0031] 在本发明的具体实施方式中,聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在溶剂中在15-40℃混合1-3小时。在该条件下,形成更均匀的溶液,且更易形成立体复合物晶体。

[0032] 在本发明的具体实施方式中,蒸发在15-100℃进行。在本发明的具体实施方式中,蒸发在15-75℃进行。在本发明的具体实施方式中,蒸发在15-50℃进行。在本发明的具体实施方式中,蒸发在15-40℃进行。

[0033] 在本发明的具体实施方式中,蒸发进行0.5-72小时。在本发明的具体实施方式中,蒸发进行1-48小时。在本发明的具体实施方式中,蒸发进行2-24小时。在本发明的具体实施方式中,蒸发进行6-24小时。在本发明的具体实施方式中,蒸发进行12-24小时。

[0034] 在本发明的具体实施方式中,蒸发在15-40℃进行12-24小时。由于溶剂蒸发时间影响立体复合物晶体的形成,因此根据溶剂控制时间。为浇铸聚合物混合溶液,将溶剂在15-40℃蒸发,更具体地在室温即20-30℃蒸发3-48小时,更具体地蒸发12-24小时。

[0035] 另一方面,本发明提供通过上述方法制备的聚乳酸膜。根据本发明的聚乳酸膜是环境友好的,因为其可生物降解且因高耐热性可以用于各种应用。可以将膜真空干燥且用于制造各种产品。

[0036] 在本发明的具体实施方式中,聚乳酸膜在膜中包括99%或更多的立体复合物晶体(PLLA和PDLA)。更具体地,其在聚乳酸膜中包括100%的立体复合物晶体。在某些实施方式中,膜包括0%至1%的均PLA晶体。在某些实施方式中,膜包括0%的均PLA晶体。

[0037] 实施例

[0038] 现在将描述实施例和实验。下述实施例和实验仅用于说明目的,而无意于限制本发明的范围。

[0039] 实施例1

[0040] 将聚-L-乳酸和聚-D-乳酸在60℃干燥24小时,以1:1的重量比混合,基于100重量份的溶剂以5-10重量份的量溶解在二氯甲烷中,并在室温搅拌1-3小时以制备混合物溶液。

[0041] 根据溶剂浇铸法通过在室温自然蒸发12小时从所得的聚合物溶液中去溶剂以

获得聚乳酸膜。

[0042] 实施例2

[0043] 以与实施例1相同的方式制备聚乳酸膜,不同之处在于使用二氯乙烷作为溶剂。

[0044] 实施例3

[0045] 以与实施例1相同的方式制备聚乳酸膜,不同之处在于使用氯仿作为溶剂。

[0046] 实施例4

[0047] 以与实施例1相同的方式制备聚乳酸膜,不同之处在于使用二噁烷作为溶剂。

[0048] 实施例5

[0049] 以与实施例1相同的方式制备聚乳酸膜,不同之处在于使用四氯乙烷作为溶剂。

[0050] 比较例1

[0051] 以与实施例1相同的方式制备聚乳酸膜,不同之处在于将溶剂蒸发时间延长至24小时。

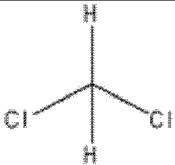
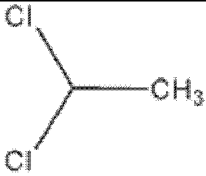
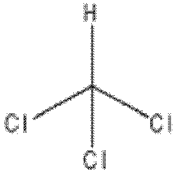
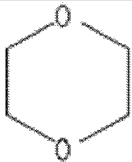
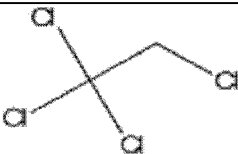
[0052] 比较例2

[0053] 以与实施例1相同的方式制备聚乳酸膜,不同之处在于将溶剂蒸发时间延长至48小时。

[0054] 实施例1-5和比较例1-2中使用的溶剂的结构式和沸点总结在表1中。

[0055] 表1

[0056]

溶剂	结构式	沸点 (°C)
二氯甲烷		39.6
1,1-二氯乙烷		57.2
氯仿		61.1
二噁烷		101.1
1,1,1,2-四氯乙烷		130.5

[0057] 测试例1:重均分子量 (M_w)

[0058] 测量实施例中使用的聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的重均分子量。结果显示在图2中。

[0059] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量聚苯乙烯当量分子量。用于测量的仪器总结在表2中。

[0060] 表2

[0061]

检测器	RI-G1362A, Agilent Technologies
泵	G1310A, Agilent Technologies
烘箱	G1316A, Agilent Technologies
GPC分析	G2170AA, Agilent Technologies
柱	79911GF-MXA (8mm, 7.5×300mm), Agilent Technologies

[0062] 测量方法:在25℃对20μL的1wt%的样品以1.0mL/min的洗脱剂流速进行分子量测量。

[0063] 结果显示在图2中。

[0064] 测试例2:热特性和立体复合物晶体含量的测量

[0065] (1) 热特性

[0066] 在140℃真空干燥之后测试实施例1-5和比较例1-2中制备的膜。使用差示扫描量热仪(Pyris Diamond DSC, Perkin Elmer)来测量。将称重5-10mg的样品在铝盘中以20℃/min的加热速率从20℃加热至250℃,同时在氮气氛下测量熔化热(ΔH_m)和熔点(T_m)。由DSC曲线中晶体熔融峰下的面积计算每个晶体的熔化焓。结果显示在表3中。

[0067] 表3

[0068]

蒸发时间	T_g (°C)	T_m (°C)	$\Delta H_{m,H}$ (J/g)	$\Delta H_{m,SC}$ (J/g)	$\Delta H_{m,SC}/\Delta H_{m,H}$ 总计 (%)
3 小时		175.4/221.3	7.8	45.3	85
12 小时		222.4	0	63	100
1 天		220.5	0	66.6	100
2 天		219.8	0	64.1	100

[0069] (2) 立体复合物晶体含量

[0070] 根据方程式2由DSC分析中的在150-190℃出现的均晶体(homocrystal)的熔化热($\Delta H_{m,H}$)和在200-230℃出现的立体复合物晶体的熔化热($\Delta H_{m,S}$)计算立体复合物晶体含量。根据蒸发时间的每个溶剂的立体复合物晶体含量显示在表4中。

[0071] 方程式2

[0072] 立体复合物晶体含量 (%) = $\frac{\Delta H_{m,S}}{\Delta H_{m,H} + \Delta H_{m,S}} \times 100$

[0073] 表4

[0074]

溶剂蒸发时间(hr)	4	8	12	16	20	24	48
二氯甲烷(%)	85	100	100	100	100	100	100
二氯乙烷(%)	66	90	100	100	100	100	100
氯仿(%)	60	81	92	100	100	100	100
二噁烷(%)	51	69	82	90	96.5	100	100
四氯乙烷(%)	42	57	67	74	79	84	100

[0075] 如从表4中显而易见,已表明因溶液中聚合物链活动性的增加,充分的溶剂蒸发时间导致有效的立体复合物形成。而且,可见仅形成立体复合物晶体所需的蒸发时间根据溶剂而不同。

[0076] 因此,可见,由于当选择了用于浇铸的溶剂时可以预计实现100%的立体复合物晶体的溶剂蒸发时间,因此可以稳定有效地制备仅由立体复合物晶体组成的聚乳酸膜。

[0077] 本发明的特征和优势可以总结如下。

[0078] (i) 根据本发明的聚乳酸膜的制造方法允许制备仅由立体复合物晶体组成而没有均PLA的膜。

[0079] (ii) 更具体地,通过指定使立体复合物晶体的含量为100%的溶剂的沸点和蒸发时间,可以稳定有效地形成最优化的立体复合物晶体。

[0080] 本发明已参考其具体实施方式进行了详细描述。然而,本领域技术人员能够理解,

可以在不偏离本发明的原理和精神的情况下对这些实施方式进行各种改变和变更,本发明的范围由所附的权利要求及其等同方式限定。

[0081] 参考文献的引入

[0082] 本申请全篇引用的所有参考资料(包括参考文献、已授权专利、公开的专利申请和共同待决的专利申请)的内容明确地完整引入本文以供参考。

[0083] 等效方式

[0084] 仅使用常规的实验,本领域的技术人员将会认识或者能够确定本文所述的本发明的具体实施方式的许多等效方式。这些等效方式意在被所附权利要求所包括。

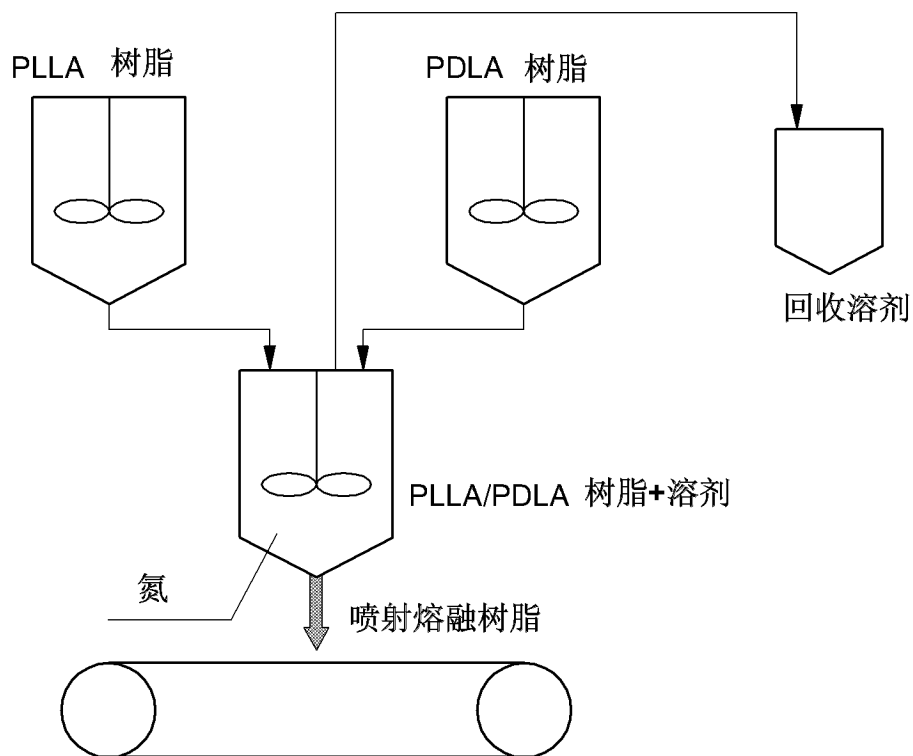


图1

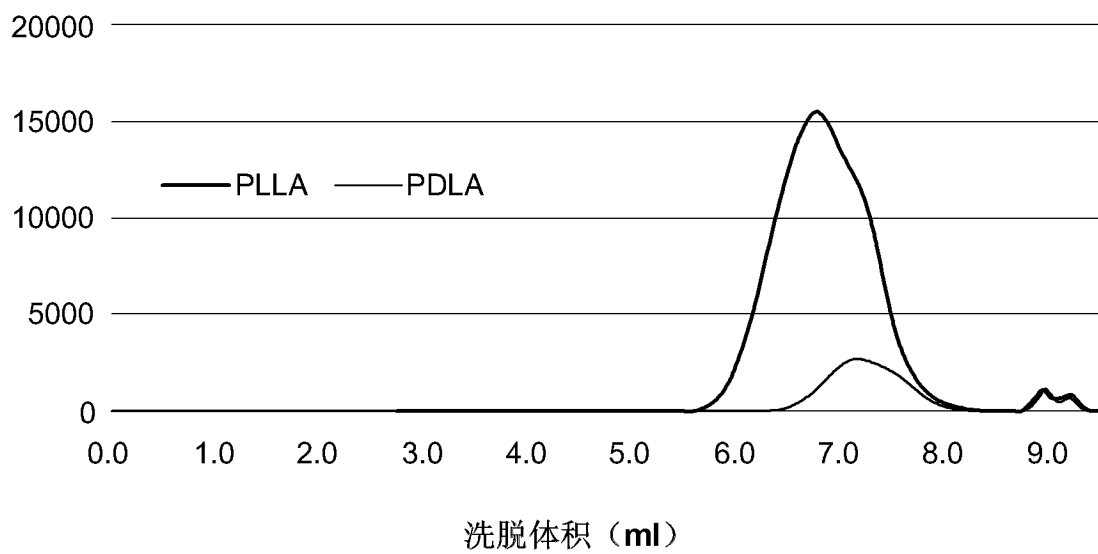


图2

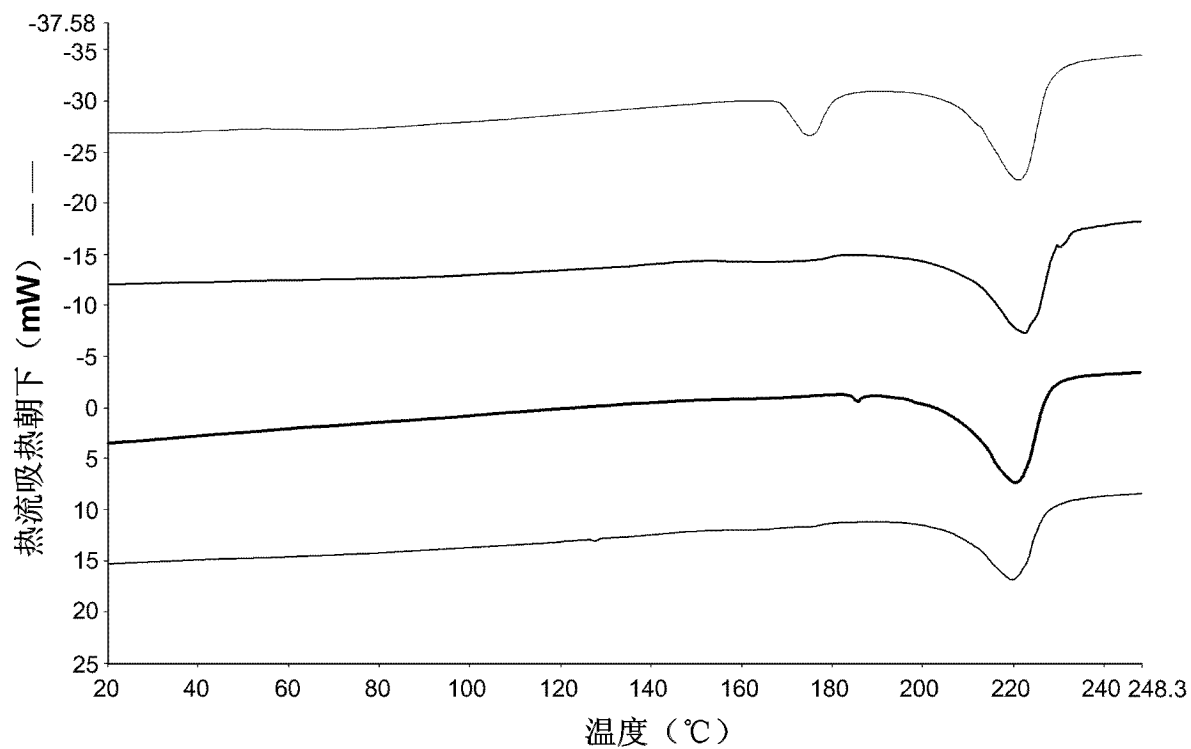


图3

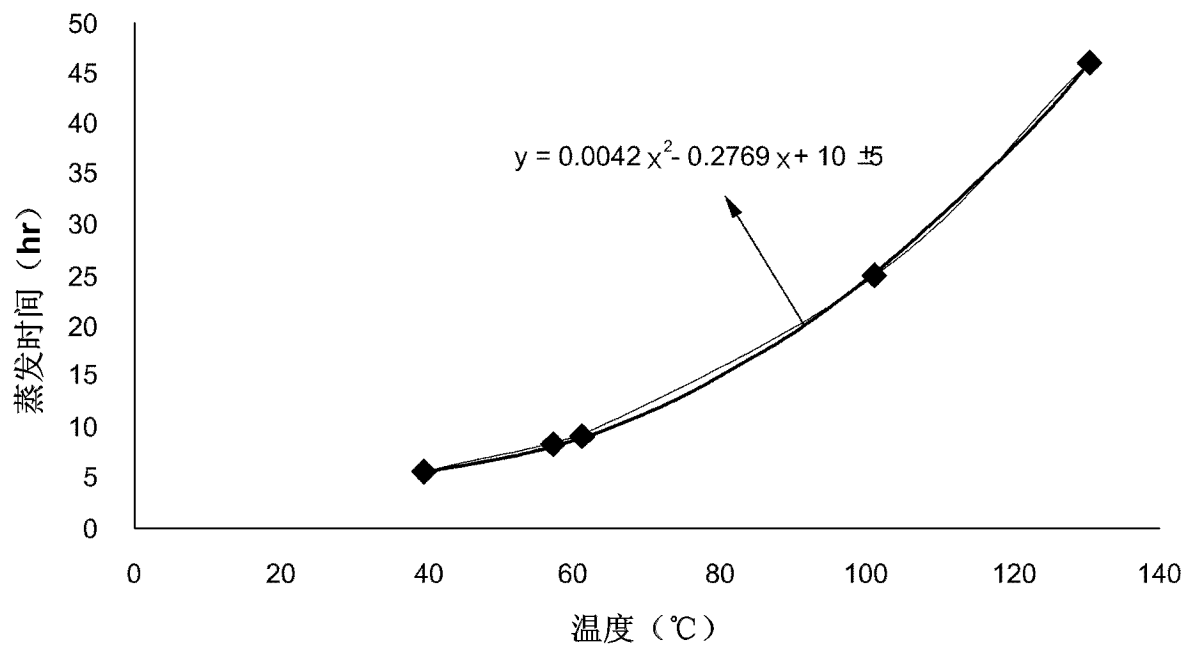


图4