



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112322011 B

(45) 授权公告日 2022.02.11

(21) 申请号 202011326050.0

审查员 刘雪娇

(22) 申请日 2020.11.23

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112322011 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 黄威 陈鹏

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王茹 王锋

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

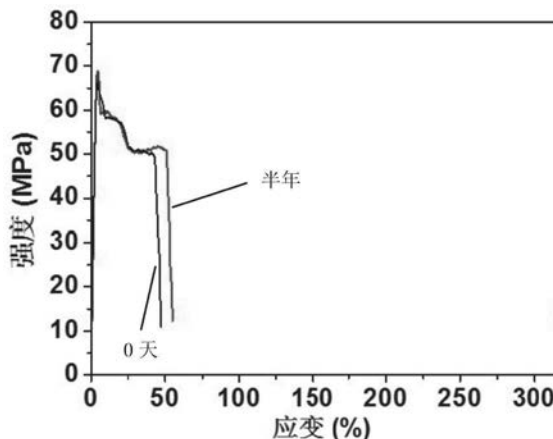
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

耐物理老化的聚乳酸管材、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明揭示了一种耐物理老化的聚乳酸管材、其制备方法及应用。所述聚乳酸管材是中空管状形态的,并且,所述聚乳酸管材包含0wt%~85wt%结晶相和15wt%~100wt%非晶相;所述非晶相包含5wt%~75wt%亚稳相,所述亚稳相于红外光谱图内的特征峰出现于 918cm^{-1} 处。本发明的聚乳酸管材具有耐物理老化的特点,储存前后的屈服强度、断裂伸长率的变化率均较小,取向度较高,由此得到的一次性吸管、医用导管等不仅具有相当于或优于现有聚乳酸管材的强度,同时又兼具优异的耐物理老化性,可在仓储物流阶段保持尺寸和性能的稳定,同时其制备工艺利于规模化生产,具有广阔的应用前景。



1. 一种耐物理老化的聚乳酸管材的制备方法,其特征在于包括:

(1) 提供干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物;

(2) 将所述干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物通过螺杆挤出设备熔融挤出,得到聚乳酸熔体,其中螺杆温度为 $150\sim 270^{\circ}\text{C}$;

(3) 将所述聚乳酸熔体沿轴向方向进行拉伸,拉伸温度等于或大于玻璃化转变温度但低于熔点,拉伸倍数为 $1\sim 6$ 倍,之后以 $2\sim 800^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的淬冷速率迅速淬冷至室温,淬冷时间为 $0.1\sim 59$ 秒,制得呈中空管状形态的聚乳酸管材;

所述聚乳酸管材是中空管状形态的,并且,所述聚乳酸管材包含 $0\text{wt}\%\sim 85\text{wt}\%$ 结晶相和 $15\text{wt}\%\sim 100\text{wt}\%$ 非晶相;所述非晶相包含 $5\text{wt}\%\sim 75\text{wt}\%$ 亚稳相,所述亚稳相于红外光谱图内的特征峰出现于 918 cm^{-1} 处,并且,所述聚乳酸管材于玻璃化转变温度以下存储足够时间后,屈服强度的变化率低于 30% 、断裂伸长率的变化率低于 40% ,应力-应变曲线上出现明显的屈服以及后续的塑形变形区,所述的足够时间 ≥ 1 小时。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述聚乳酸管材的结晶相含量为 $20\text{wt}\%\sim 70\text{wt}\%$,并且所述非晶相中亚稳相的含量为 $10\text{wt}\%\sim 50\text{wt}\%$ 。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述聚乳酸管材的结晶相含量为 $30\text{wt}\%\sim 50\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述非晶相中亚稳相的含量为 $20\text{wt}\%\sim 40\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述聚乳酸管材的取向度为 $0.35\sim 0.95$ 。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述聚乳酸管材的取向度为 $0.6\sim 0.8$ 。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在所述聚乳酸管材于玻璃化转变温度以下存储足够时间后,所述聚乳酸管材的差式扫描量热DSC曲线中于玻璃化转变温度后,紧接着出现焓值 ΔH 足够大的吸热峰,所述吸热峰的焓值不随DSC测试升温速率的变化而变化,以及,所述聚乳酸管材的红外光谱图内于 918 cm^{-1} 谱带出现特征峰,所述特征峰的强度随储存时间延长而上升,并且,所述聚乳酸管材的屈服强度的变化率低于 30% 、断裂伸长率的变化率低于 40% ,所述的 $\Delta H\geq 1\text{J/g}$ 。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述聚乳酸管材还包含聚合物、增塑剂、增容剂、酯交换剂、扩链剂、封端剂、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、抗静电剂、防雾剂、光稳定剂、色母粒、防霉剂、抗菌剂、发泡剂中的任意一种或两种以上的组合。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述聚乳酸的重均分子量为 $8\sim 50$ 万,其中L旋光异构体的摩尔含量为 $85\%\sim 99\%$ 。

10. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述聚乳酸的重均分子量为 $20\sim 40$ 万,其中L旋光异构体的摩尔含量为 $92\%\sim 98\%$ 。

11. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为 $65\sim 145^{\circ}\text{C}$,拉伸倍数为 $2\sim 5$ 倍,淬冷时间为 $0.1\sim 30$ 秒。

12. 如权利要求11所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为 $85\sim 145^{\circ}\text{C}$ 。

13. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)具体包括:

当聚乳酸的重均分子量为8~15万时,沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为65~95℃、拉伸倍数为3~6倍,淬冷速率为15~800℃/秒,淬冷时间为0.1~5秒;

当聚乳酸的重均分子量为15~30万时,沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为85~115℃、拉伸倍数为2~4倍,淬冷速率为3~15℃/秒,淬冷时间为5~30秒;

当聚乳酸的重均分子量为30~50万时,沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为105~145℃、拉伸倍数为1~3倍,淬冷速率为2~3℃/秒,淬冷时间为30~59秒。

14. 由权利要求1-13中任一项所述方法制备的耐物理老化的聚乳酸管材于制备管状制品中的用途。

15. 根据权利要求14所述的用途,其特征在于:所述管状制品包括吸管或医用导管。

16. 由权利要求1-13中任一项所述方法制备的耐物理老化的聚乳酸管材制成的管状制品。

17. 根据权利要求16所述的管状制品,其特征在于:所述管状制品包括吸管或医用导管。

18. 一种管状制品的制备方法,其特征在于包括:

采用权利要求1-13中任一项所述方法制备耐物理老化的聚乳酸管材;

对所述耐物理老化的聚乳酸管材进行牵引、切断处理,形成所需规格的管状制品。

19. 一种耐物理老化的聚乳酸管材的消毒封装及存储方法,其特征在于包括:提供由权利要求1-13中任一项所述方法制备的耐物理老化的聚乳酸管材,并将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度以下消毒封装及存储。

耐物理老化的聚乳酸管材、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乳酸材料,具体涉及一种耐物理老化的聚乳酸管材、其制备方法及应用(一次性吸管、医用导管等),属于中空管材技术领域。

背景技术

[0002] 随着全球石油工业的蓬勃发展,每年都有大量石油基聚合物制成管材,用于工业、医疗及日常生活等领域。其中,一次性塑料吸管和医疗导管的应用,因其“用完即扔”的便利性,极大的方便了人们饮食生活以及提高了医疗卫生的安全性。然而,石油基树脂本身及相关助剂析出对卫生安全的不确定性,以及石油基树脂的不可降解性对环境造成的“白色”污染,都对石油基树脂在日常饮食生活和医疗卫生领域的广泛应用蒙上阴影。因而,开发生物基可降解树脂管材显得尤为必要。

[0003] 聚乳酸具有良好的生物相容性和生物可降解性,在自然界中可降解成乳酸,经过微生物分解,最终形成二氧化碳和水,是经美国食品药品监督管理局认证的生物可降解聚合物之一。在组织工程、医疗卫生、软包装及一次性吸管等诸多领域具有广阔的应用前景。其中,医用导管、一次性吸管都不同程度地要求聚乳酸管具有足够长的机械性能保持时间(货架期内保持机械性能的稳定)。然而,众多文献(Macromolecules 2007, 40, 9664-9671; Macromolecules 2019, 52, 8878-8894; Polymer 2020, 186, 122014; Macromolecules 2019, 52, 5429-5441; J Polym Sci Pol Phys 2016, 54, 2233-2244)报道聚乳酸作为一种半结晶聚合物,非晶相在玻璃化转变温度以下极易发生物理老化现象,使得材料急剧变脆。其中,物理老化是分子链段自发地从非平衡态向平衡态转变的过程,其本质是自由体积的降低。这使得聚乳酸制品在仓储物流阶段(货架期)极易发生物理老化导致制品急剧变脆。然而,目前通过工艺的优化开发耐物理老化的聚乳酸管材还未见报道。

[0004] 聚乳酸管制备的公开报道比较多,这里主要探讨聚乳酸吸管的相关专利。例如,CN 108976731 A报道了一种聚乳酸透明吸管的制备方法,通过优选少量特殊分子量的聚环氧乙烷,增加PLA树脂的韧性和可加工性,同时保持了PLA树脂的高透明性。CN 111040398 A报道了针对现有聚乳酸吸管材料存在的力学性能差、耐热温度低、易降解、储存过程中易滋生有害微生物等问题,提供了一种聚乳酸/聚羟基脂肪酸酯可降解吸管及其制备方法,该专利通过复配环氧大豆油、竹粉等形成具有性能优势的共混配方,并在现有的吸管制备工艺(挤出、牵引)下得到性能优异的吸管。CN 111410826 A报道了针对现有聚乳酸制品存在的抗菌型不持久、性能硬而脆等问题,提供了一种可降解抗菌聚乳酸环保吸管及其制备方法。该专利优势在于引入聚己内酯增强聚乳酸耐热稳定性和韧性,辅以纳米银增强聚乳酸的抗菌性能。TW1693048 B和US 2020/0253403 A1报道了一种由植物纤维粉体和聚乳酸(或者/包含聚丁二酸丁二醇酯)共混制备的环保吸管。不同于传统的塑料吸管,该吸管来源于非石油基原材料;当掩埋于土壤中时,会被微生物分解。

[0005] 以上公知技术尽管都能制备聚乳酸吸管,但在目前技术条件下,聚乳酸吸管因其制备工艺(熔融挤出、牵引、冷却、切断)未从耐物理老化的本质出发而进行严格设计和控

制,很容易在仓储物流阶段(货架期内)发生物理老化导致急剧变脆;因此,有必要开发新的耐物理老化的聚乳酸管材料及其制备方法以满足各种应用对其提出的综合性能的较高要求。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于提供一种耐物理老化的聚乳酸管材、其制备方法及应用,从而克服现有技术中的不足。

[0007] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0008] 本发明实施例提供了一种耐物理老化的聚乳酸管材,它是中空管状形态的,并且,所述聚乳酸管材包含0wt%~85wt%结晶相和15wt%~100wt%非晶相;所述非晶相包含5wt%~75wt%亚稳相,所述亚稳相于红外光谱图内的特征峰出现于 918cm^{-1} 处;更重要的是,所述聚乳酸管材于玻璃化转变温度以下存储足够时间后,屈服强度的变化率低于30%、断裂伸长率的变化率低于40%,应力-应变曲线上出现明显的屈服以及后续的塑形变形区。

[0009] 进一步的,所述聚乳酸材料的取向度为0.35~0.95。

[0010] 进一步的,在所述聚乳酸管材于玻璃化转变温度以下存储足够时间后,所述聚乳酸管材的差式扫描量热(DSC)曲线中于玻璃化转变温度后,紧接着出现焓值 ΔH 足够大的吸热峰,所述吸热峰的焓值不随DSC测试升温速率的变化而变化,以及,所述聚乳酸管材的红外光谱图内于 918cm^{-1} 谱带出现特征峰,所述特征峰的强度随储存时间延长而上升。

[0011] 本发明实施例还提供了一种制备所述耐物理老化的聚乳酸管材的方法,其包括:

[0012] (1) 提供干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物;

[0013] (2) 将所述干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物通过螺杆挤出设备熔融挤出,得到聚乳酸熔体,其中螺杆温度为 $150\sim 270^\circ\text{C}$;

[0014] (3) 将所述聚乳酸熔体在螺杆口沿轴向方向进行拉伸,拉伸温度为等于或大于玻璃化转变温度但低于熔点,优选为 $65\sim 145^\circ\text{C}$,拉伸倍数为1~6倍,之后以 $2\sim 800^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的淬冷速率迅速淬冷至室温,淬冷时间为0.1~59秒,制得呈中空管状形态的聚乳酸管材。

[0015] 本发明实施例还提供了所述耐物理老化的聚乳酸管材于制备管状制品中的用途。

[0016] 进一步的,本发明实施例还提供了由前述耐物理老化的聚乳酸管材制成的管状制品。

[0017] 进一步地,所述管状制品包括吸管、医用导管等,但不限于此。

[0018] 相应的,本发明实施例还提供了一种管状制品的制备方法,其包括:

[0019] 采用前述方法制备耐物理老化的聚乳酸管材;

[0020] 对所述耐物理老化的聚乳酸管材进行牵引、切断处理,形成所需规格的管状制品。

[0021] 进一步的,本发明实施例还提供了一种耐物理老化的聚乳酸管材的消毒封装及存储方法,其包括:

[0022] 提供前述实施例中的任一种耐物理老化的聚乳酸管材,并将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及存储。

[0023] 较之现有技术,本发明前述实施例提供的聚乳酸管材具有耐物理老化的特点,储存前后屈服强度的变化率较小,断裂伸长率的变化率也较小,结晶度和取向度均较高,由此得到的一次性吸管、医用导管等不仅具有相当于或优于现有聚乳酸管材的强度,同时又兼

具优异的耐物理老化性,可在仓储物流阶段保持尺寸和性能的稳定,同时其制备工艺利于规模化生产,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1是本发明实施例11所获耐物理老化的聚乳酸管材的应力-应变曲线图;

[0026] 图2是对比例1所获聚乳酸管材的应力-应变曲线图。

具体实施方式

[0027] 通过以下具体实施方式将更完整地理解本发明。本文中揭示本发明的详细实施例;然而,应理解,所揭示的实施例仅具本发明的示范性,本发明可以各种形式来体现。因此,本文中所揭示的特定功能细节不应解释为具有限制性,而是仅解释为权利要求书的基础且解释为用于教导所属领域的技术人员在事实上任何适当详细实施例中以不同方式采用本发明的代表性基础。

[0028] 本发明实施例的一个方面提供的一种耐物理老化的聚乳酸管材是中空管状形态的,并且,其结晶相含量为0wt%~85wt%,非晶相含量为15wt%~100wt%,所述非晶相包含5wt%~75wt%亚稳相,所述亚稳相于红外光谱图内的特征峰出现于 918cm^{-1} 处;更重要的是,所述聚乳酸管材于玻璃化转变温度以下存储足够时间后,屈服强度的变化率低于30%、断裂伸长率的变化率低于40%,应力-应变曲线上出现明显的屈服以及后续的塑形变形区。

[0029] 在一些优选的实施方案中,所述耐物理老化的聚乳酸管材的结晶相含量为20wt%~70wt%,并且所述非晶相中亚稳相的含量为10wt%~50wt%。

[0030] 在一些更为优选的实施方案中,所述耐物理老化的聚乳酸管材的结晶相含量为30wt%~50wt%,并且所述非晶相中亚稳相的含量为20wt%~40wt%。

[0031] 进一步的,所述聚乳酸材料的取向度为0.35~0.95,优选为0.6~0.8。

[0032] 进一步的,所述耐物理老化的聚乳酸管材在聚乳酸玻璃化转变温度(T_g)以下储存(货架期)足够时间后,经差示扫描量热仪(DSC)检测,DSC曲线显示玻璃化转变温度后(post- T_g),紧接着出现焓值(ΔH)足够大的吸热峰,且该吸热峰的焓值(ΔH)不随DSC测试升温速率的变化而变化,以及,其红外光谱图内于 918cm^{-1} 谱带出现特征峰,所述特征峰强度随储存时间延长而上升。其中,所述的储存时间不限;但是,一般来说,所述的足够时间 ≥ 1 小时。所述的焓值(ΔH)也不限;但是,一般来说,焓值(ΔH) $\geq 1\text{J/g}$ 。

[0033] 进一步的,所述耐物理老化的聚乳酸管材在 T_g 以下储存(货架期)足够时间后,经显微红外光谱仪(Micro-FTIR)检测,红外光谱图的 918cm^{-1} 谱带出现特征峰且特征峰强度随储存时间延长而上升。其中,所述的储存时间不限;但是,一般来说,时间 ≥ 1 小时。

[0034] 进一步的,所述聚乳酸管材在 T_g 以下储存(货架期)足够时间后,屈服强度的变化率一般低于30%;断裂伸长率的变化率一般低于40%,不存在韧性向脆性转变现象。

[0035] 进一步的,在不妨碍实现本发明工艺目的范围内,还可在所述聚乳酸管材内添

加聚合物(例如聚羟基脂肪酸酯、聚乙醇酸、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯等均聚或共聚聚合物内的任意一种或多种)、增塑剂、增容剂、酯交换剂、扩链剂、封端剂、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、抗静电剂、防雾剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、色母粒、防霉剂、抗菌剂、发泡剂等添加成分中的任意一种或多种的组合,且不限于此。总而言之,只要不妨碍实现本发明的工艺目的(加工工艺优化和配方调控使得物理老化导致聚乳酸制品变脆的现象不发生),无论采用何种方式,均在本发明的保护范围内。

[0036] 本发明实施例的另一个方面提供的耐物理老化的聚乳酸管材可以由螺杆挤出设备熔融挤出、熔体拉伸、淬冷、牵引、切断等过程得到。

[0037] 进一步地,本发明实施例的另一个方面提供的制备所述耐物理老化的聚乳酸管材的方法包括:

[0038] 提供干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物;

[0039] 将所述干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物通过螺杆挤出设备熔融挤出;

[0040] 将所获聚乳酸熔体沿轴向方向拉伸,淬冷;

[0041] 冷却的管材进一步牵引、切断。

[0042] 在一些实施方案中,所述的制备方法具体包括:

[0043] (1) 提供干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物;

[0044] (2) 将所述干燥的聚乳酸或聚乳酸干态混合物通过螺杆挤出设备熔融挤出,得到聚乳酸熔体,其中螺杆温度为150~270℃;

[0045] (3) 将所述聚乳酸熔体在螺杆口沿轴向方向进行拉伸,拉伸温度为等于或大于玻璃化转变温度但低于熔点,优选为65~145℃,拉伸倍数为1~6倍,之后以2~800℃/秒的淬冷速率迅速淬冷至室温,淬冷时间为0.1~59秒,制得呈中空管状形态的聚乳酸管材。

[0046] 其中,所述的聚乳酸干态混合物可以包含前述的一种或多种添加成分。

[0047] 在一些实施方案中,步骤(1)中所述聚乳酸的重均分子量为8~50万,其中L旋光异构体的摩尔含量为85%~99%。

[0048] 作为更优选的实施方案之一,优选聚乳酸的重均分子量为20~40万,L旋光异构体的摩尔含量为92%~98%。

[0049] 在一些实施方案中,步骤(3)中沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为65~145℃,拉伸倍数为1~6倍,淬冷时间为0.1~59秒;优选的沿轴向的熔体拉伸的拉伸温度为85~145℃,拉伸倍数为2~5倍,淬冷时间为0.1~30秒。其中:

[0050] 当聚乳酸的重均分子量为8~15万时,沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为65~95℃、拉伸倍数为3~6倍,淬冷速率为15~800℃/秒,淬冷时间为0.1~5秒;

[0051] 当聚乳酸的重均分子量为15~30万时,沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为85~115℃、拉伸倍数为2~4倍,淬冷速率为3~15℃/秒,淬冷时间为5~30秒;

[0052] 当聚乳酸的重均分子量为30~50万时,沿轴向对聚乳酸熔体进行拉伸的拉伸温度为105~145℃、拉伸倍数为1~3倍,淬冷速率为2~3℃/秒,淬冷时间为30~59秒。

[0053] 本发明前述实施例提供的制备方法通过优选聚乳酸的分子量、旋光异构体含量,在适当的螺杆温度以及熔体拉伸倍数下制备聚乳酸管材,即所述的耐物理老化的聚乳酸管材。该聚乳酸管材具有较好的耐物理老化性,不会在货架期发生物理老化变脆现象;而是形成聚乳酸亚稳相,并且非晶(或低结晶度)聚乳酸管材的DSC曲线显示 T_g 附近吸热峰的焓值

(ΔH) 不随DSC测试升温速率的变化而变化;进而在储存前后的屈服强度变化率较小,断裂伸长率的变化率也较小,结晶度和取向度均较高。

[0054] 本发明实施例的另一个方面提供了所述耐物理老化的聚乳酸管材于制备管状制品领域的用途。

[0055] 进一步地,所述管状制品包括一次性吸管、医用导管等,但不限于此。

[0056] 例如,本发明实施例的另一个方面还提供了由前述任一种耐物理老化的聚乳酸管材制成的管状制品。

[0057] 进一步地,所述管状制品包括一次性吸管、医用导管等,但不限于此。

[0058] 相应的,本发明实施例的另一个方面还提供了一种管状制品的制备方法,其包括:

[0059] 采用前述方法制备耐物理老化的聚乳酸管材;

[0060] 对所述耐物理老化的聚乳酸管材进行牵引、切断处理,形成所需规格的管状制品。

[0061] 进一步地,所述制备方法包括:将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性吸管、医用导管等。

[0062] 进一步的,本发明实施例的另一个方面还提供了一种耐物理老化的聚乳酸管材的消毒封装及存储方法,其包括:

[0063] 提供前述实施例中的任一种耐物理老化的聚乳酸管材,并将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及存储。

[0064] 进一步的,在前述实施例中,也可以在完成所述聚乳酸管材的制备后,即消毒封装,进入仓储物流阶段;消毒封装和仓储物流阶段(货架期)的设定温度均低于 T_g 。

[0065] 进一步的,本发明前述实施例制备的聚乳酸管材,结构稳定不松弛,机械性能不逊于现有的聚乳酸管材,特别是制备过程中熔体拉伸以及于拉伸后进行的快速淬冷工艺,使得本发明实施例的聚乳酸管材耐物理老化性能显著提升。此外,仓储物流阶段形成的聚乳酸亚稳相,可以显著减少本发明实施例聚乳酸管材的内应力,提高制品的稳定性。所以,本发明实施例的聚乳酸管材具有优异的耐物理老化性,可在仓储物流阶段保持尺寸和性能的稳定,突破了常规聚乳酸管材的性能瓶颈,从而满足使用要求,扩展应用领域。

[0066] 本发明实施例提供的技术方案的优点至少在于:

[0067] 本发明的技术方案为:(1)不同于传统的管材制备工艺,比如熔融挤出后不会进行拉伸处理;本发明所述聚乳酸管材熔融挤出后,熔体沿轴向方向拉伸;

[0068] (2)不同于传统的管材制备工艺,比如熔融挤出、牵引后不会刻意迅速淬冷;本发明所述聚乳酸管材的熔体沿轴向方向拉伸后,迅速淬冷;

[0069] (3)不同于传统的退火结晶处理(压力为1个标准大气压、温度为冷结晶温度附近)提高制品性能的方法;本发明所述聚乳酸管材在室温以上玻璃化转变温度以下进行热处理,使制品的结构进一步稳定(亚稳相含量有不同程度的提高);

[0070] 由此获得的技术效果为:(1)通过以上3条技术方案的排列组合,本发明所述聚乳酸管材于玻璃化转变温度以下存储足够时间后,屈服强度的变化率低于30%、断裂伸长率的变化率低于40%,应力-应变曲线上出现明显的屈服以及后续的塑形变形区;

[0071] (2)所述聚乳酸管材的结晶相含量为0wt%~85wt%,非晶相含量为15wt%~100wt%,所述非晶相内亚稳相的含量为5wt%~75wt%,所述亚稳相于红外光谱图内的特征峰出现于 918cm^{-1} 处;

[0072] (3) 所述聚乳酸非晶(或低结晶度)管材的DSC曲线显示玻璃化转变温度后(post- T_g),紧接着出现焓值(ΔH)足够大的吸热峰,且该吸热峰的焓值(ΔH)不随DSC测试升温速率的变化而变化;

[0073] 推测其原因为:(1)发明人通过大量试验获得以上技术方案和效果,采用现有理论无法解释,但是发明人推测其可能的原因是熔融挤出后熔体沿轴向方向拉伸,提高了聚乳酸非晶区内分子链的取向程度;

[0074] (2) 本发明所述聚乳酸管材的熔融挤出后熔体沿轴向方向拉伸后迅速淬冷,避免了聚乳酸非晶区内分子链发生解取向(或者解取向程度较低);

[0075] (3) 本发明所述聚管材在室温以上玻璃化转变温度以下恒温处理,使制品的结构进一步稳定的同时,可能避免了非晶区内分子链在处理过程中发生解取向(或者解取向程度较低);

[0076] (4) 不同于传统聚乳酸制品容易发生物理老化变脆现象(聚乳酸非晶区内分子链发生解取向),本发明的聚乳酸发泡材料在常规仓储物流阶段只形成聚乳酸亚稳相;而不会形成凝聚缠结结构,导致发生物理老化变脆现象。

[0077] 总之,本发明实施例提供的技术方案首先通过熔融挤出、熔体拉伸提供较高的剪切流场和拉伸流场,诱导聚乳酸分子链伸展、取向,之后通过快速淬冷阻碍聚乳酸分子链的松弛,使非晶区分子链取向结构得以保持,提升聚乳酸管材的耐物理老化性。其中,藉由储存过程提供合适的温度和时间,使得聚乳酸管材伴随偶极-偶极相互作用的产生,形成聚乳酸亚稳相,减少聚乳酸管材的内应力,提升聚乳酸管材在货架期(仓储物流阶段)和使用阶段的性能稳定性。

[0078] 综上所述这些因素,使得本发明实施例的聚乳酸管材取向稳定不松弛,机械性能与目前公知的聚乳酸管材相当,特别是具有优异的耐物理老化性,使其自身以及由其制备的相关产品可在货架期(仓储物流阶段)和使用阶段保持尺寸和性能的稳定,突破了常规聚乳酸管材的性能瓶颈,从而充分满足使用要求,极大扩展其应用领域。

[0079] 下面结合实施例及附图对本发明的技术方案及效果作进一步的描述。其中,玻璃化转变温度、熔点通过差式扫描量热(DSC)法测量;玻璃化转变温度采用角平分线法确定,熔点取峰值温度;结晶度通过X射线衍射(XRD)法测量。本发明不采用DSC法计算结晶度,因为众所周知,在DSC测试过程中对样品加热,从而导致二次结晶,所以测得的结晶度比真实值偏高。本发明如下实施例中,聚乳酸亚稳相的形成通过显微红外(Micro-FTIR)鉴别;聚乳酸管材的拉伸性能通过万能材料拉伸试验机测量,夹具间距为30mm,试验速度为15mm/分钟。

[0080] 实施例1:

[0081] 取重均分子量为15万、L旋光异构体摩尔含量为95%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为50ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 190°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 95°C 、拉伸倍数为3倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $15^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为5秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为41%,取向度为0.7;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管

材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为39%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 55°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为60MPa，断裂伸长率为67%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为62MPa，断裂伸长率为65%；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳相。

[0082] 实施例2：

[0083] 取重均分子量为30万、L旋光异构体摩尔含量为95%的聚乳酸进行热风干燥，干燥温度为 $95\pm 2^\circ\text{C}$ ，干燥时间为8小时，含水量为45ppm；将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体，螺杆温度为 230°C ；聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸，拉伸温度为 115°C 、拉伸倍数为2倍；迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材，淬冷速率为 $3^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，淬冷时间为30秒；将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断，制成聚乳酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为45%，取向度为0.6；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为35%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 60°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为75MPa，断裂伸长率为51%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为77MPa，断裂伸长率为53%；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳相。

[0084] 实施例3：

[0085] 取重均分子量为8万、L旋光异构体摩尔含量为95%的聚乳酸进行热风干燥，干燥温度为 $95\pm 2^\circ\text{C}$ ，干燥时间为8小时，含水量为43ppm；将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体，螺杆温度为 170°C ；聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸，拉伸温度为 65°C 、拉伸倍数为3倍；迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材，淬冷速率为 $500^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，淬冷时间为0.1秒；将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断，制成聚乳酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为60%，取向度为0.65；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为15%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 54°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为34MPa，断裂伸长率为48%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为36MPa，断裂伸长率为47%；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳相。

[0086] 实施例4：

[0087] 取重均分子量为8万、L旋光异构体摩尔含量为99%的聚乳酸进行热风干燥，干燥

温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为52ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 175°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 95°C 、拉伸倍数为6倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $800^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为0.1秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为85%,取向度为0.95;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰,表明聚乳酸亚稳相的形成,亚稳相含量为5%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 56°C ,在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外,储存前聚乳酸管材的屈服强度为41MPa,断裂伸长率为19%;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为42MPa,断裂伸长率为23%;表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能,不存在物理老化导致变脆现象,而是形成聚乳酸亚稳相。

[0088] 实施例5:

[0089] 取重均分子量为8万、L旋光异构体摩尔含量为85%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为43ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 150°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 85°C 、拉伸倍数为6倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $600^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为0.1秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为0%,取向度为0.60;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 没有出现结晶特征峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 出现特征峰,表明聚乳酸亚稳相的形成,亚稳相含量为5%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 52°C ,在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近出现明显的吸热峰。此外,在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近吸热峰的焓值不依赖于DSC升温速率,表明上述吸热峰为聚乳酸亚稳相的结构转变,而不是物理老化特有的焓松弛现象。另外,储存前聚乳酸管材的屈服强度为29MPa,断裂伸长率为200%;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为33MPa,断裂伸长率为205%;表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能,不存在物理老化导致变脆现象,而是形成聚乳酸亚稳相。

[0090] 实施例6:

[0091] 取重均分子量为50万、L旋光异构体摩尔含量为93%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为43ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 255°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 145°C 、拉伸倍数为3倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $2^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为59秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为35%,取向度为0.6;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管

材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为15%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 65°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为96MPa，断裂伸长率为37%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为98MPa，断裂伸长率为39%；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳相。

[0092] 实施例7：

[0093] 取重均分子量为50万、L旋光异构体摩尔含量为99%的聚乳酸进行热风干燥，干燥温度为 $95\pm 2^\circ\text{C}$ ，干燥时间为8小时，含水量为33ppm；将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体，螺杆温度为 270°C ；聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸，拉伸温度为 105°C 、拉伸倍数为1倍；迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材，淬冷速率为 $2^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，淬冷时间为40秒；将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断，制成聚乳酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为20%，取向度为0.35；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为5%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 62°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为88MPa，断裂伸长率为41%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为87MPa，断裂伸长率为43%；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳相。

[0094] 实施例8：

[0095] 取重均分子量为50万、L旋光异构体摩尔含量为85%的聚乳酸进行热风干燥，干燥温度为 $95\pm 2^\circ\text{C}$ ，干燥时间为8小时，含水量为43ppm；将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体，螺杆温度为 250°C ；聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸，拉伸温度为 125°C 、拉伸倍数为2倍；迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材，淬冷速率为 $3^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，淬冷时间为30秒；将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断，制成聚乳酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为0%，取向度为0.45；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 没有出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为5%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 59°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近出现明显的吸热峰。此外，在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近吸热峰的焓值不依赖于DSC升温速率，表明上述吸热峰为聚乳酸亚稳相的结构转变，而不是物理老化特有的焓松弛现象。另外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为70MPa，断裂伸长率为125%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为68MPa，断裂伸长率为128%；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳

相。

[0096] 实施例9:

[0097] 取重均分子量为15万、L旋光异构体摩尔含量为93%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为50ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 205°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 95°C 、拉伸倍数为4倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $15^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为5秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为15%,取向度为0.95;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰,表明聚乳酸亚稳相的形成,亚稳相含量为75%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 54°C ,在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近出现明显的吸热峰。此外,在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近吸热峰的焓值不依赖于DSC升温速率,表明上述吸热峰为聚乳酸亚稳相的结构转变,而不是物理老化特有的焓松弛现象。另外,储存前聚乳酸管材的屈服强度为55MPa,断裂伸长率为72%;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为56MPa,断裂伸长率为75%;表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能,不存在物理老化导致变脆现象,而是形成聚乳酸亚稳相。

[0098] 实施例10:

[0099] 取重均分子量为30万、L旋光异构体摩尔含量为99%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为44ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 220°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 115°C 、拉伸倍数为3倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $3^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为30秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为60%,取向度为0.7;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰,表明聚乳酸亚稳相的形成,亚稳相含量为28%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 62°C ,在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外,储存前聚乳酸管材的屈服强度为75MPa,断裂伸长率为32%;在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为77MPa,断裂伸长率为35%;表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能,不存在物理老化导致变脆现象,而是形成聚乳酸亚稳相。

[0100] 实施例11:

[0101] 取重均分子量为23万、L旋光异构体摩尔含量为95%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为50ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 215°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 105°C 、拉伸倍数为3倍;迅即进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材,淬冷速率为 $3^\circ\text{C}/\text{秒}$,淬冷时间为25秒;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳

酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为40%，取向度为0.65；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也出现特征峰，表明聚乳酸亚稳相的形成，亚稳相含量为36%。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 56°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为66MPa，断裂伸长率为47%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为68MPa，断裂伸长率为55%，见图1；表明该实施例制备的聚乳酸管材具备显著的耐物理老化性能，不存在物理老化导致变脆现象，而是形成聚乳酸亚稳相。

[0102] 对比例1：

[0103] 取重均分子量为30万、L旋光异构体摩尔含量为95%的聚乳酸进行热风干燥，干燥温度为 $95\pm 2^\circ\text{C}$ ，干燥时间为8小时，含水量为45ppm；将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体，螺杆温度为 230°C ；牵引进入快速冷却装置得到呈中空管状形态的聚乳酸管材，淬冷速率为 $200^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，淬冷时间为1秒；将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断，制成聚乳酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为0%，取向度为0；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 没有出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 也没有出现特征峰，表明没有形成聚乳酸亚稳相。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 56°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近出现明显的吸热峰。此外，在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近吸热峰的焓值依赖于DSC升温速率，表明上述吸热峰为物理老化特有的焓松弛现象。另外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为65MPa，断裂伸长率为300%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为68MPa，断裂伸长率为11%，见图2；表明该对比例制备的聚乳酸管材存在明显的物理老化导致变脆现象，不具备耐物理老化性能。

[0104] 对比例2：

[0105] 取重均分子量为30万、L旋光异构体摩尔含量为95%的聚乳酸进行热风干燥，干燥温度为 $95\pm 2^\circ\text{C}$ ，干燥时间为8小时，含水量为43ppm；将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体，螺杆温度为 230°C ；牵引、之后以 $0.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的淬冷速率迅速淬冷至室温，淬冷时间为120秒；将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断，制成聚乳酸一次性管材；随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测：储存前聚乳酸管材的结晶度为35%，取向度为0；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 没有出现特征峰，表明没有形成聚乳酸亚稳相。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 58°C ，在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外，储存前聚乳酸管材的屈服强度为71MPa，断裂伸长率为58%；在 $30\pm 5^\circ\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为73MPa，断裂伸长率为8%；表明该对比例制备的聚乳酸管材存在明显的物理老化导致变脆

现象,不具备耐物理老化性能。

[0106] 对比例3:

[0107] 取重均分子量为8万、L旋光异构体摩尔含量为97%的聚乳酸进行热风干燥,干燥温度为 $95\pm 2^{\circ}\text{C}$,干燥时间为8小时,含水量为52ppm;将干燥聚乳酸系粒料通过螺杆挤出设备挤出得到聚乳酸熔体,螺杆温度为 175°C ;聚乳酸熔体直接在螺杆口沿轴向进行拉伸,拉伸温度为 95°C 、拉伸倍数为5倍;牵引、之后以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的淬冷速率迅速淬冷至室温,淬冷时间为120秒,得到呈中空管状形态的聚乳酸管材;将冷却的聚乳酸管材进一步牵引、切断,制成聚乳酸一次性管材;随后将所述聚乳酸管材于其玻璃化转变温度 T_g 以下消毒封装及储存。经检测:储存前聚乳酸管材的结晶度为68%,取向度为0.91;在 $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的结晶度基本无变化。储存前聚乳酸管材在 921cm^{-1} 出现结晶特征峰;在 $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在 918cm^{-1} 没有出现特征峰,表明没有形成聚乳酸亚稳相。储存前聚乳酸管材的玻璃化转变温度为 56°C ,在玻璃化转变温度附近几乎不出现吸热峰;在 $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材在玻璃化转变温度附近也未出现明显的吸热峰。此外,储存前聚乳酸管材的屈服强度为43MPa,断裂伸长率为34%;在 $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下储存半年后的聚乳酸管材的屈服强度为48MPa,断裂伸长率为3%;表明该对比例制备的聚乳酸管材存在明显的物理老化导致变脆现象,不具备耐物理老化性能。

[0108] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0109] 实施例12

[0110] 本发明以上实施例1-11获得的耐物理老化的聚乳酸管材在使用时,可以依据实际应用的需求,按照本领域已知的方式,加工为所需的管状制品。例如:

[0111] 可以将以上实施例1-11获得的耐物理老化的聚乳酸管材加工成管状制品,如吸管或医用导管等,其不仅具有相当于或优于现有聚乳酸管材的强度,同时又兼具优异的耐物理老化性,可在仓储物流阶段保持尺寸和性能的稳定性的。

[0112] 本发明的各方面、实施例、特征及实例应视为在所有方面为说明性的且并不打算限制本发明,本发明的范围仅由权利要求书界定。在不背离所主张的本发明的精神及范围的情况下,所属领域的技术人员将明了其它实施例、修改及使用。

[0113] 在本发明案中标题及章节的使用不意味着限制本发明;每一章节可应用于本发明的任何方面、实施例或特征。

[0114] 在本发明案通篇中,在将组合物描述为具有、包含或包括特定组份之处或者在将过程描述为具有、包含或包括特定过程步骤之处,预期本发明教示的组合物也基本上由所叙述组份组成或由所叙述组份组成,且本发明教示的过程也基本上由所叙述过程步骤组成或由所叙述过程步骤组成。

[0115] 除非另外具体陈述,否则术语“包含(include、includes、including)”、“具有(have、has或having)”的使用通常应理解为开放式的且不具限制性。

[0116] 应理解,各步骤的次序或执行特定动作的次序并非十分重要,只要本发明教示保持可操作即可。此外,可同时进行两个或两个以上步骤或动作。

[0117] 尽管已参考说明性实施例描述了本发明,但所属领域的技术人员将理解,在不背离本发明的精神及范围的情况下可做出各种其它改变、省略及/或添加且可用实质等效物

替代所述实施例的元件。另外,可在不背离本发明的范围的情况下做出许多修改以使特定情形或材料适应本发明的教导。因此,本文并不打算将本发明限制于用于执行本发明的所揭示特定实施例,而是打算使本发明将包含归属于所附权利要求书的范围内的所有实施例。此外,除非具体陈述,否则术语第一、第二等的任何使用不表示任何次序或重要性,而是使用术语第一、第二等来区分一个元素与另一元素。

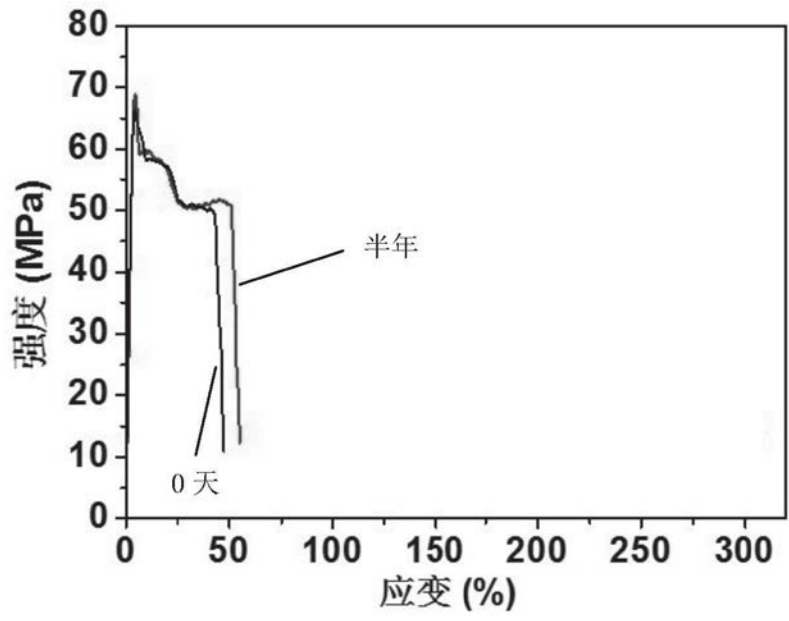


图1

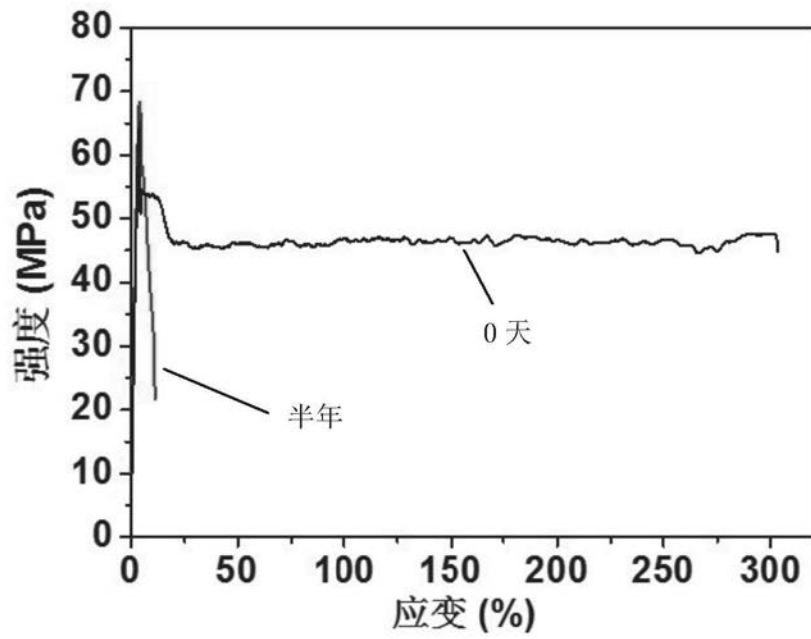


图2