



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104559092 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201310468059.9

C08K 5/526(2006.01)

(22)申请日 2013.10.10

B29C 47/92(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104559092 A

(56)对比文件

CN 102002223 A,2011.04.06,

CN 102134381 A,2011.07.27,

CN 103319865 A,2013.09.25,

KR 10-2012-0084447 A,2012.07.30,

(43)申请公布日 2015.04.29

(73)专利权人 黑龙江鑫达企业集团有限公司
地址 150060 黑龙江省哈尔滨市平房区哈
南一路9号

审查员 蔡益波

(72)发明人 鲁建新 宫克难 贾宇冲

(51)Int.Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/11(2006.01)

C08K 5/13A(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种抗冲击、耐形变的改性聚乳酸材料的制备方法

(57)摘要

本发明通过通过将聚乳酸(分子量20000~200000)70~80%,增塑剂10~20%,增韧剂5~10%,抗氧剂0.5~1%,偶联剂0.5%进行混合挤出后,材料的韧性及塑性均得到较大的提高,得到一种抗冲击、耐形变的改性PLA材料。

1. 一种抗冲击、耐形变的改性PLA材料的制备方法,物料及质量配比如下:

(1)、取聚乳酸 74%、乙酰柠檬酸三正丁酯 15%、抗氧剂 0.5%、KH-550 0.5%、JPOE 10% 经高混机进行共混;其中,抗氧剂由抗氧剂1010和抗氧剂168组成,二者的质量配比为2:3;

(2)、将混合均匀的物料加入主料口进行挤出,挤出工艺参数如下:

料筒温度:40℃;

挤出机温度:一段170℃;二段175℃;三段180℃;四段180℃;五段180℃;六段180℃;七段180℃;八段180℃;机头180℃;螺杆转速:200r/min;主喂料转速:9r/min;真空排气压力:0.05~0.1MPa;一级水槽水温:65℃;二级水槽水温:45℃;切粒机转速:140r/min;烘干温度及时间:90℃,3h;

样件注塑参数:

机筒温度:一区170℃;二区175℃;三区180℃;四区180℃;射嘴185℃,

注塑压力及速度:一级注塑压力:50MPa,一级注塑速度:30%,二级注塑压力:35MPa,二级注塑速度:20%,

保压压力及速度:一级保压压力:40MPa,一级保压速度:25%,二级保压压力:30MPa,二级保压速度:20%,

注塑时间:7s,

保压时间:10s,

冷却时间:20s,

模温:45℃。

一种抗冲击、耐形变的改性聚乳酸材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料科学中的高分子复合材料领域,涉及一种利用增韧剂及增塑剂对聚乳酸进行改性,并通过对填料配比、挤出中助剂的添加及挤出及注塑工艺控制,制备出抗冲击、耐热性好且回收处理方便的复合材料的方法。本发明方法所制备的聚乳酸复合材料,改善了聚乳酸的脆性、易断裂性、耐热性,解决了PLA与填料的分散性及相容性差的问题。本发明所涉及为聚乳酸的共混改性,操作方法简便,适用于实验室制备及产业化生产,所制备材料具有优良的韧性、耐形变性,扩大了聚乳酸的使用范围。

背景技术

[0002] 聚乳酸(PLA)具有优良的生物相容性和可生物降解性。PLA这种线型热塑性生物可降解脂肪族聚酯是以玉米、小麦、木薯等一些植物中提取的淀粉为最初原料,经过酶分解得到葡萄糖,再经过乳酸菌发酵后变成乳酸,然后经过化学合成得到高纯度聚乳酸。聚乳酸制品废弃后在土壤或水中,30天内会在微生物、水、酸和碱的作用下彻底分解成CO₂和H₂O,不会对环境产生污染,因而是一种完全自然循环型的可生物降解材料。

[0003] 聚乳酸(PLA)相比于其它生物可降解材料,PLA力学强度较高,生物相容性好,生物降解后产物对环境友好。然而,PLA本身为线性均聚物,存在质脆、韧性差等缺陷,即使通过对分子量及其分布的调节,单纯PLA分子结晶度仍然较低,材料的耐热性和力学性能不够。另外,由于聚乳酸材料属于脂肪族聚酯,端基含有大量的-COOH及-OH基团,活泼氢容易导致分子量降低,在光、热及潮湿环境下容易发生材料降解,因此使用寿命也是限制PLA材料的应用范围的因素之一。单独的聚乳酸受力发生形变时易断裂,柔性较差,限制了其应用范围,因此对聚乳酸的耐形变性及韧性的改进,亦十分有必要。

[0004] 目前,PLA改性的研究主要集中在将纤维作为增强增韧材料填充在PLA中,形成相容性好的复合材料。通过接枝、偶联等化学方法,在提高PLA均聚物结晶度的同时,有效改善PLA的力学性能。

发明内容

[0005] 针对聚乳酸的耐形变性差,韧性低的问题,本发明提出了一种抗冲击、耐形变的改性PLA材料的制备方法。通过添加增塑剂及增韧剂、以及对挤出成型工艺的控制,最终获得抗冲击、耐形变的改性聚乳酸材料。

[0006] 具体技术方案如下:

[0007] 一、配方组分配比:

[0008] 一种抗冲击、耐形变的改性PLA材料,物料及配比如下(质量比):聚乳酸(分子量20000~200000,烘干)70~80%;增塑剂10~20%;增韧剂5~10%;抗氧剂(主抗氧剂:胺类或酚类的一种,辅助抗氧剂:亚磷酸酯、含硫协效剂中的一种)0.5~1%;偶联剂0.5%。

[0009] 二、增塑剂的选取:

[0010] 本专利聚乳酸的增塑采用在体系中引入增塑剂的方法,包括不同分子量的聚乙二

醇、邻苯二甲酸二辛酯、聚乳酸的低聚物、三乙酸甘油酯、柠檬酸甘油酯等。本专利选取乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)增塑聚乳酸,增塑剂的加入使得聚乳酸的吸水率降低,不但可以提高材料塑性,而且改性后聚乳酸的降解性也有所下降。

[0011] 三、增韧剂的选取:

[0012] 本专利通过引入第二组分的方法增韧聚乳酸,乙稀-醋酸乙稀共聚物(EVA)由于其独特的韧性特性而被选用作为多种聚合物的增韧剂。而作为热塑性弹性体之一的乙稀-辛烯(POE)共聚物也被认为是较好的增韧剂。聚乳酸的增韧在引入第二组分的情况下,较大程度的提高聚乳酸的韧性,主要体现在冲击强度与延展性的增加,而这恰好改变了聚乳酸韧性较差,脆性较大的不足之处。但增韧聚乳酸由于引入了第二组分,增加了相界面,第二组分也同为高分子聚合物,故二者的相容性差异也是需要考虑与解决的问题。本专利选择加入接枝共聚物(马来酸酐接枝POE),即共有与两种聚合物亲合力较大的两性物质,可以改变两相相容性较差的问题,可起到良好的相容增韧作用。

[0013] 四、挤出及后处理:

[0014] 将一定配比的物料经高混机共混均匀后经双螺杆挤出机挤出、水冷、风冷、切粒及脱水、均化。料粒挤出后,在80~120℃条件下烘干2~3小时。

[0015] 具体实施方式:

[0016] 具体实例1

[0017] 1、取聚乳酸79%、乙酰柠檬酸三正丁酯15%、抗氧化剂(1010:168=2:3)0.5%、KH-550 0.5%、JPOE 5%经高混机进行共混;

[0018] 2、将混合均匀的物料加入主料口进行挤出,挤出工艺参数如下:

[0019] 料筒温度:40℃

[0020] 挤出机温度:一段170℃;二段175℃;三段180℃;四段180℃;五段180℃;六段180℃;七段180℃;八段180℃;机头180℃;螺杆转速:200r/min;主喂料转速:9r/min;真空排气压力:0.05~0.1MPa;一级水槽水温:65℃;二级水槽水温:45℃;切粒机转速:140 r/min;烘干温度及时间:90℃,3h;

[0021] 样件注塑参数:

[0022] 机筒温度:一区170℃;二区175℃;三区180℃;四区180℃;射嘴185℃

[0023] 注塑压力及速度:一级注塑压力:50MPa,一级注塑速度:30%,二级注塑压力:35MPa,二级注塑速度:20%

[0024] 保压压力及速度:一级保压压力:40MPa,一级保压速度:25%,二级保压压力:30MPa,二级保压速度:20%,

[0025] 注塑时间:7s

[0026] 保压时间:10s

[0027] 冷却时间:20s

[0028] 模温:45℃

[0029] 将注塑后的标准样件在标准环境条件下(温度23℃、湿度45±5%)放置24后测试结果如表1。

[0030] 具体实例2

[0031] 1、取聚乳酸74%、乙酰柠檬酸三正丁酯15%、抗氧化剂(1010:168=2:3)0.5%、KH-550

0.5%、JPOE10%经高混机进行共混；

[0032] 2、将混合均匀的物料加入主料口进行挤出，挤出工艺参数如下：

[0033] 料筒温度：40℃

[0034] 挤出机温度：一段170℃；二段175℃；三段180℃；四段180℃；五段180℃；六段180℃；七段180℃；八段180℃；机头180℃；螺杆转速：200r/min；主喂料转速：9r/min；真空排气压力：0.05~0.1MPa；一级水槽水温：65℃；二级水槽水温：45℃；切粒机转速：140 r/min；烘干温度及时间：90℃，3h；

[0035] 样件注塑参数：

[0036] 机筒温度：一区170℃；二区175℃；三区180℃；四区180℃；射嘴185℃

[0037] 注塑压力及速度：一级注塑压力：50MPa，一级注塑速度：30%，二级注塑压力：35MPa，二级注塑速度：20%

[0038] 保压压力及速度：：一级保压压力：40MPa，一级保压速度：25%，二级保压压力：30MPa，二级保压速度：20%，

[0039] 注塑时间：7s

[0040] 保压时间：10s

[0041] 冷却时间：20s

[0042] 模温：45℃

[0043] 将注塑后的标准样件在标准环境条件下(温度23℃、湿度45±5%)放置24h后测试结果如表1。

[0044] 表1

[0045]

性能	拉伸强度度(MPa)	伸长率(%)	简支梁缺口冲击强度(KJ/m ²)	弯曲强度(MPa)
实例1	60.2	52%	5.3	87.3
实例2	48.9	70%	10.6	75.2