

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810047032.1

[51] Int. Cl.

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 8 月 13 日

[11] 公开号 CN 101240056A

[22] 申请日 2008.3.7

[21] 申请号 200810047032.1

[71] 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037 号

[72] 发明人 杨 光 余龙江 付 标

[74] 专利代理机构 华中科技大学专利中心

代理人 曹葆青

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，首先通过 L 乳酸和 1,4-丁二醇直接缩聚制备端羟基乳酸预聚物，然后以六亚甲基二异氰酸酯为扩链剂，利用蓖麻油进行溶液扩链聚合得到聚乳酸型聚氨酯。本发明采用全天然的原料制备的绿色材料，保持了聚乳酸的生物可降解性，利用蓖麻油同聚乳酸共聚的方法改变聚乳酸中较差的力学性质，获得的聚乳酸型聚氨酯材料既保持了聚乳酸的降解性，又增加了蓖麻油的韧性和断裂伸长率。

1、一种蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，按照以下步骤进行：

(1) 将L乳酸和1,4-丁二醇在130~160℃温度、常压条件下脱水反应1~2小时，再减压到-0.08~-0.09MPa脱水反应1~2小时，最后减压到-0.095~-0.1MPa脱水反应3~5小时得到低聚物，所述1,4-丁二醇和L乳酸质量比为1:50~400；

(2) 在低聚物中加入催化剂，所述催化剂和低聚物质量比为1:50~200，在170~190℃温度、-0.095~-0.1MPa条件下反应5~10小时得到聚酯二醇；

(3) 在聚酯二醇中加入蓖麻油，所述蓖麻油与聚酯二醇摩尔量比为1~4:1，将其真空干燥1~2小时后加入扩链剂，再通入惰性气体，在60~105℃温度条件下反应1~2小时，得到蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

2、根据权利要求1所述的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，其特征在于，所述催化剂为锡类化合物。

3、根据权利要求1所述的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，其特征在于，所述催化剂为锡类化合物与质子酸的二元混合物。

4、根据权利要求3所述的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，其特征在于，所述锡类化合物含量为所述低聚物质量的0.4~1%，所述质子酸为所述低聚物质量的0.32~0.8%。

5、根据权利要求4所述的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，其特征在于所述锡类化合物为二水氯化亚锡，质子酸为对甲苯磺酸。

6、 根据权利要求 1 所述的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，其特征在于，所述扩链剂为甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 中的一种。

7、 根据权利要求 5 所述的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，其特征在于，所述二异氰酸酯的量为 $-NCO/-OH=0.8\sim 1.2$ 。

一种蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法

技术领域

本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及到一种蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法。

背景技术

随着石油能源供需矛盾日趋紧张，油价大幅上涨，源于石油生产的各类塑料制品废弃后又难以降解，严重污染了日益恶化的生态环境，直接威胁人类的生存、健康与发展；发展可生物降解的“生物塑料”(即生态友好塑料)以取而代之，是大势所趋，是塑料产业今后的发展方向。

由生物合成的乳酸通过聚合而成的聚乳酸(PLA)作为天然材料的典型代表，生产耗能只相当于传统石油化工产品的 20%- 50%，产生的二氧化碳气体则只为相应的 50%。因其良好的加工性能，同时具有生物相容性以及低毒性，已经成为近年来研究最活跃的生态材料之一。但是聚乳酸材料的脆性大、韧性差和成本高的缺陷，限制了其广泛应用。随着石油产品的价格上涨，聚乳酸将占有更多的市场份额。进一步改进乳酸的聚合工艺，提高聚乳酸的综合性能是研究的热点。因此，大力开发综合性能良好，又兼有生物降解性和较低成本的聚乳酸材料造福于人类，具有重要战略意义和应用前景。

目前国内外有许多研究对聚乳酸进行了改性，例如 1) 申请日 2005.4.30，申请号 200510016771.0，授权公告日 2007.8.8，专利号 ZL200510016771.0 的中国专利申请文件“表面乳酸接枝改性淀粉与脂肪族聚酯接枝共聚物的制备方法”采用开环共聚的合成方法获得具有优良可塑性和可加工性的复合物，但其工艺复杂，成本较高；2) 申请日 2005.11.10，申请号 200510110181.4 的中国专利文件“一种苧麻纤维增强聚乳酸复合材料的制备方法”采用较高分子量聚乳酸制备的复合材料具有优异的界面性

能，但其未能较好地改进材料的力学性能；3) 申请日 2005.12.28，申请号 200510119120.4 的中国专利申请文件“完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法”将成型后的聚乳酸材料在电子束的辐照下进行交联得到具有较高韧性的聚乳酸材料，但该类方法成本较高，不易工业实现。

发明内容

本发明的目的是提供一种蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯的制备方法，该方法制备的聚乳酸型聚氨酯材料既保持了聚乳酸的降解性，又增加了蓖麻油的韧性，并且成本低，易工业实现。

本发明的技术方案为：

(1) 将 L 乳酸和 1, 4-丁二醇在 130~160℃ 温度、常压条件下脱水反应 1~2 小时，再减压到 -0.08~-0.09MPa 脱水反应 1~2 小时，最后减压到 -0.095~-0.1MPa 脱水反应 3~5 小时得到低聚物，所述 1, 4-丁二醇和 L 乳酸质量比为 1: 50~400；

(2) 在低聚物中加入催化剂，所述催化剂和低聚物质量比为 1: 50~200，在 170~190℃ 温度、-0.095~-0.1MPa 条件下反应 5~10 小时得到聚酯二醇；

(3) 在聚酯二醇中加入蓖麻油，所述蓖麻油与聚酯二醇摩尔量比为 1~4: 1，将其真空干燥 1~2 小时后加入扩链剂，再通入惰性气体，在 60~105℃ 温度条件下反应 1~2 小时，得到蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

所述催化剂为锡类化合物或者锡类化合物与质子酸的二元混合物，并且锡类化合物含量为所述低聚物质量的 0.4~1%，质子酸为所述低聚物质量的 0.32~0.8%。

所述扩链剂为甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)中的一种，二异氰酸酯的量为 -NCO/-OH=0.8~1.2。

本发明利用蓖麻油的优良性能来改良聚乳酸的性能缺性，通过加入二

异氰酸酯同蓖麻油和聚乳酸型聚酯二醇进行共聚反应，获得具有优良性能的热塑性蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。本发明的原料来自天然产物，设备简单，工艺路线短，操作方法简便，成本低，并且能够得到具有优良性能的聚乳酸型聚氨酯共聚材料，该材料能够完全降解，不对环境产生污染，既保持了聚乳酸的降解性，又增加了蓖麻油的韧性和断裂伸长率，使得聚乳酸类材料的应用范围更加的广泛。

具体实施方式

具体实施例1：

a.将112克L乳酸（88%的含水溶液）和0.25克1，4-丁二醇加到250mL四口烧瓶中，先在130~150℃常压下搅拌脱水1~2小时，再减压到-0.08~-0.09MPa脱水反应1~2小时，又在-0.1MPa下反应5~10小时后得到低聚物，约为70克；然后将0.35克二水氯化亚锡，0.28克对甲苯磺酸加到反应体系中，接着在160~190℃、-0.1MPa下反应5~15小时，得到聚酯二醇。

b.称取10克上面合成的聚酯二醇和2倍（摩尔数）的蓖麻油加到250mL四口瓶中，先在110~120℃下真空干燥1~2小时，然后向反应物中加入100mL甲苯使反应物完全溶解，接着在搅拌下通入氩气并升温到60~105℃，再加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯(-NCO/-OH=1.1)，搅拌反应2小时，得到拉伸强度为3.15~6.34 MPa，弹性模量为87.2~142.5MPa，断裂伸长率为25.6~32.5%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例2：本实施例与具体实施例1的差别在于蓖麻油的含量为聚酯二醇的1倍，其他的合成步骤和工艺条件同具体实施例1相同，最终得到拉伸强度为0.42~0.77MPa，弹性模量为10.1~18.6MPa，断裂伸长率为6.5~32.2%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例3：本实施例与具体实施例1的差别在于预聚合时1，4-丁二醇的含量为乳酸的0.5%，其他的合成步骤和工艺条件同具体实施例1相同，最终得到拉伸强度为18.3~35.2MPa，弹性模量为652~1235MPa，断裂伸长率为3.74~8.62%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例4：本实施例与具体实施例1的差别在于扩链反应时蓖麻油

的含量为聚酯二醇的4倍，其他的合成步骤和工艺条件同具体实施例4相同，最终得到拉伸强度为15.5~31.3MPa，弹性模量为541~1045MPa，断裂伸长率为4.6~8.8%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例5：本实施例与具体实施例1的差别在于预聚合时1，4-丁二醇的含量为乳酸的0.75%，扩链反应时蓖麻油为聚酯二醇的4倍，其他合成步骤和工艺同具体实施例1相同，最终得到拉伸强度为0.87~1.82MPa，弹性模量为8.2~14.7MPa，断裂伸长率为7.6~21.3%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例6：本实施例与具体实施例1的差别在于预聚合时1，4-丁二醇的含量为乳酸的2%，蓖麻油为聚酯二醇的2倍（摩尔数），HDI的量按 $-NCO/-OH=1.0$ 加入，其他合成步骤和工艺同具体实施例1相同，最终得到拉伸强度为1.06MPa，弹性模量为19.7MPa，断裂伸长率为98.2~243.7%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例7：本实施例与具体实施例1的差别在于预聚合时1，4-丁二醇的含量为乳酸的0.5%，蓖麻油为聚酯二醇的2倍（摩尔数），扩链剂为甲苯二异氰酸酯(TDI)，其他合成步骤和工艺同具体实施例1相同，最终得到拉伸强度为0.38~0.92MPa，弹性模量为16.8~53.2MPa，断裂伸长率为15.2~32.4%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。

具体实施例8：本实施例与具体实施例1的差别在于预聚合时1，4-丁二醇的含量为乳酸的0.5%，蓖麻油为聚酯二醇的2倍（摩尔数），扩链剂为二苯甲烷二异氰酸酯（MDI），其他合成步骤和工艺同具体实施例1相同，最终得到拉伸强度为0.82~3.92MPa，弹性模量为25.8~102.8MPa，断裂伸长率为18.4~24.5%的蓖麻油增韧聚乳酸型聚氨酯。