



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116426099 A

(43) 申请公布日 2023.07.14

(21) 申请号 202310441598.7

C08J 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.23

(71) 申请人 丹阳恒绿新材料有限公司

地址 212300 江苏省镇江市丹阳市云阳街
道南三环南侧

(72) 发明人 陈晓平 赵勤

(74) 专利代理机构 常州市权航专利代理有限公司
32280

专利代理师 张红艳

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种海水降解薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种海水降解薄膜及其制备方法,涉及生物降解薄膜技术领域;本发明提供的海水降解薄膜,以生物基海水降解材料PLGA、PHBH和玉米淀粉为主基材,在保证海水降解特性的同时,大幅度降低材料的碳排放量;同时,在配方体系中加入降解周期较长的生物降解材料,包括低碳排放的PPC和柔韧性极佳的PBAT,以保障最终所制薄膜具备满足流转要求的货架期;此外,本发明以降解材料多元复合改性技术为基础,选用反应性助剂有机过氧化物突破解决PLGA、PHBH、PPC、PBAT和玉米淀粉多相界面间的相容性问题,并为PLGA和PHBH的加工稳定性提供保障,制备出力学性能优异的复合材料。

1. 一种海水降解薄膜,其特征在于,按照重量份数计,包括如下组分:

聚乳酸-乙醇酸共聚物	10~20 份;
3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯	15-25 份;
玉米淀粉	20 份;
聚碳酸亚丙酯	10 份;
聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯	25-45 份;
增塑剂	5 份;
己二酸	0.2 份;
柠檬酸	0.2 份;
淀粉处理剂	0.1 份;
有机过氧化物	0.2 份;
乙烯-醋酸乙烯共聚物	2 份;
抗氧化剂	0.3 份;
白油	0.3 份。

2. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述聚乳酸-乙醇酸共聚物的分子量 $M_w \geq 60000$,分子结构单元中GA的质量含量 $\geq 80\%$,熔体流动速率 $MFR \leq 7g/10min(190^\circ C, 2.16KG)$,熔点 $\leq 175^\circ C$ 。

3. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯的分子量 $M_w \geq 50000$,熔体流动速率 $MFR \leq 5g/10min(165^\circ C, 5KG)$,熔点 $\leq 150^\circ C$ 。

4. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述增塑剂选自甘油与山梨醇中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述淀粉处理剂选自硬脂酸与多羟基高分子超分散改性剂中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述有机过氧化物为 **Luperox®** MH。

7. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述乙烯-醋酸乙烯共聚物为 **VINNEX®2504**。

8. 如权利要求1所述的海水降解薄膜,其特征在于,所述抗氧化剂为抗氧化剂1010与抗氧化剂168的混合物,且所述抗氧化剂1010与所述抗氧化剂168的质量比为1:2。

9. 一种如权利要求1-8任一项所述的海水降解薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:按照配方量,将玉米淀粉和淀粉处理剂加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合;再加入增塑剂,于600rpm转速下混合;最后加入己二酸和柠檬酸,于200rpm转速下混合,制备成增塑改性的玉米淀粉;

S2:按照配方量,将聚乳酸-乙醇酸共聚物、3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯、聚碳酸亚丙酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯、有机过氧化物和白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合;然后加入乙烯-醋酸乙烯共聚物和抗氧化剂,混合;最后加入所述增塑改性的玉米淀粉,混合,搅拌均匀后制备成混合母料;

S3:将所述混合母料加入平行双螺杆挤出机中,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料;

S4:将所述海水降解吹膜料吹膜成型,得到海水降解薄膜。

10. 如权利要求9所述的海水降解薄膜的制备方法,其特征在于,步骤S3中设定双螺杆挤出机1-9区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,175℃,170℃,170℃,170℃,170℃,机头温度为170℃;步骤S4中设置吹膜机1-5区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,180℃,模头温度为175℃。

一种海水降解薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物降解薄膜技术领域,尤其涉及一种海水降解薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 据统计,全球每年有超过800万吨的塑料被遗弃在海洋中,占海洋垃圾的80%。如此大量的废弃塑料进入海洋会严重危害海洋生物的安全,此前已有相当多的报道,在海龟、鲨鱼等海洋动物的体内发现了大量的废弃塑料。此外,随着时间的推移,海洋中的塑料垃圾会粉化为微塑料,进入海盐中,并最终富集到人类体内,目前已有报到表明,在人体的血液里已发现了大量微塑料。因此,海洋中塑料污染的治理已刻不容缓。

[0003] 海水降解材料的推广使用被认为是解决海洋塑料污染最为根本和有效的途径,因此,海水降解材料的研究近年来已然成为众多科研工作者关注的热点。例如申请公布号为CN113307959A的发明专利通过在PBS主链上引入亚胺结构提高其亲水性能,降低PBS的海水降解活化能,从而提高PBS的海水降解速率。制备出的PBS共聚酯材料海水可降解、周期可控,应用前景良好。申请公布号为CN113121803A的发明专利通过在PEF主链上引入乙醇酸结构提高其海水非酶促水解作用,引入己内酯结构提高其海水酶促水解作用,从而提高PEF的海水降解速率。申请公布号为CN108624020A的发明专利将热塑性改性后的聚乙烯醇、聚酯和相容剂按比例混匀,经挤出造粒,注塑得到使用周期和降解周期可调的海水降解材料。

[0004] 以上发明均提供了综合性能不错的海水降解材料,但均是以石油基树脂为基材,整体的碳排放量较高。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:为了解决现有技术中海水降解材料的碳排放量高的问题,本发明提供一种海水降解薄膜,该海水降解薄膜以生物基海水降解材料PLGA、PHBH和玉米淀粉为主基材,在保证海水降解特性的同时,大幅度降低材料的碳排放量,解决了现有技术中海水降解材料碳排放量高的问题。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0007] 一种海水降解薄膜,按照重量份数计,包括如下组分:

	聚乳酸-乙醇酸共聚物	10~20 份;
	3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯	15-25 份;
	玉米淀粉	20 份;
	聚碳酸亚丙酯	10 份;
	聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯	25-45 份;
	增塑剂	5 份;
[0008]	己二酸	0.2 份;
	柠檬酸	0.2 份;
	淀粉处理剂	0.1 份;
	有机过氧化物	0.2 份;
	乙烯-醋酸乙烯共聚物	2 份;
	抗氧化剂	0.3 份;
	白油	0.3 份。

[0009] 可选地,所述聚乳酸-乙醇酸共聚物的分子量 $M_w \geq 60000$,分子结构单元中GA的质量含量 $\geq 80\%$,熔体流动速率 $MFR \leq 7g/10min(190^\circ C, 2.16KG)$,熔点 $\leq 175^\circ C$ 。

[0010] 可选地,所述3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯的分子量 $M_w \geq 50000$,熔体流动速率 $MFR \leq 5g/10min(165^\circ C, 5KG)$,熔点 $\leq 150^\circ C$ 。

[0011] 可选地,所述增塑剂选自甘油与山梨醇中的至少一种。

[0012] 可选地,所述淀粉处理剂选自硬脂酸与多羟基高分子超分散改性剂中的至少一种。

[0013] 可选地,所述有机过氧化物为Luperox®MH。

[0014] 可选地,所述乙烯-醋酸乙烯共聚物为VINNEX®2504。

[0015] 可选地,所述抗氧化剂为抗氧化剂1010与抗氧化剂168的混合物,且所述抗氧化剂1010与所述抗氧化剂168的质量比为1:2。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种如上所述的海水降解薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0017] S1:按照配方量,将玉米淀粉和淀粉处理剂加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合;再加入增塑剂,于600rpm转速下混合;最后加入己二酸和柠檬酸,于200rpm转速下混合,制备成增塑改性的玉米淀粉;

[0018] S2:按照配方量,将聚乳酸-乙醇酸共聚物、3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯、聚碳酸亚丙酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯、有机过氧化物和白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合;然后加入乙烯-醋酸乙烯共聚物和抗氧化剂,混合;最后加入所述增塑改性的玉米淀粉,混合,搅拌均匀后制备成混合母料;

[0019] S3:将所述混合母料加入平行双螺杆挤出机中,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料;

[0020] S4:将所述海水降解吹膜料吹膜成型,得到海水降解薄膜。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 本发明提供的海水降解薄膜,以生物基海水降解材料PLGA、PHBH和玉米淀粉为主基材,在保证海水降解特性的同时,大幅度降低材料的碳排放量;同时,在配方体系中加入降解周期较长的生物降解材料,包括低碳排放的PPC和柔韧性极佳的PBAT,以保障最终所制薄膜具备满足流转要求的货架期;薄膜废弃入海后,大部分材料会被海水降解而形成PPC和PBAT的薄膜碎片,因该薄膜碎片具备生物降解的特性,不会对海洋生态造成危害,且最终也不会形成微塑料;此外,本发明以降解材料多元复合改性技术为基础,选用反应性助剂有机过氧化物突破解决PLGA、PHBH、PPC、PBAT和玉米淀粉多相界面间的相容性问题,并为PLGA和PHBH的加工稳定性提供保障,制备出力学性能优异的复合材料。

具体实施方式

[0023] 现在对本发明作进一步详细的说明。下面描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制,基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 为解决现有技术中海水降解材料的碳排放量高的问题,本发明提供一种海水降解薄膜,按照重量份数计,包括如下组分:

聚乳酸-乙醇酸共聚物 (PLGA)	10~20 份;
3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯 (PHBH)	15-25 份;
[0025] 玉米淀粉	20 份;
聚碳酸亚丙酯 (PPC)	10 份;

	聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT)	25-45 份;
	增塑剂	5 份;
	己二酸	0.2 份;
	柠檬酸	0.2 份;
[0026]	淀粉处理剂	0.1 份;
	有机过氧化物	0.2 份;
	乙烯-醋酸乙烯共聚物	2 份;
	抗氧化剂	0.3 份;
	白油	0.3 份。

[0027] 本发明提供的海水降解薄膜,以生物基海水降解材料PLGA、PHBH和玉米淀粉为主基材,在保证海水降解特性的同时,大幅度降低材料的碳排放量;同时,在配方体系中加入降解周期较长的生物降解材料,包括低碳排放的PPC和柔韧性极佳的PBAT,以保障最终所制薄膜具备满足流转要求的货架期;薄膜废弃入海后,大部分材料会被海水降解而形成PPC和PBAT的薄膜碎片,因该薄膜碎片具备生物降解的特性,不会对海洋生态造成危害,且最终也不会形成微塑料;此外,本发明以降解材料多元复合改性技术为基础,选用反应性助剂有机过氧化物突破解决PLGA、PHBH、PPC、PBAT和玉米淀粉多相界面间的相容性问题,并为PLGA和PHBH的加工稳定性提供保障,制备出力学性能优异的复合材料。

[0028] 为兼顾海水降解薄膜的降解性能与力学性能,本发明优选聚乳酸-乙醇酸共聚物的分子量 $M_w \geq 60000$,分子结构单元中GA的质量含量 $\geq 80\%$,熔体流动速率 $MFR \leq 7g/10min$ ($190^\circ C, 2.16KG$),熔点 $\leq 175^\circ C$;优选3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯的分子量 $M_w \geq 50000$,熔体流动速率 $MFR \leq 5g/10min$ ($165^\circ C, 5KG$),熔点 $\leq 150^\circ C$ 。

[0029] 本发明优选增塑剂选自甘油与山梨醇中的至少一种;优选淀粉处理剂选自硬脂酸与多羟基高分子超分散改性剂中的至少一种,并具体优选多羟基高分子超分散改性剂为JL-G02FX-P。

[0030] 本发明优选有机过氧化物为阿科玛的Luperox®MH;优选乙烯-醋酸乙烯共聚物为VINNEX®2504;优选抗氧化剂为抗氧化剂1010与抗氧化剂168的混合物,且抗氧化剂1010与抗氧化剂168的质量比为1:2。

[0031] 本发明的另一目的在于提供一种如上所述的海水降解薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0032] S1:按照配方量,将玉米淀粉和淀粉处理剂加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合,优选混合2min;再加入增塑剂,于600rpm转速下混合,优选混合8min;最后加入己二酸和柠檬酸,于200rpm转速下混合,优选混合1min,制备成增塑改性的玉米淀粉;

[0033] S2:按照配方量,将聚乳酸-乙醇酸共聚物、3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯、聚碳酸亚丙酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯、有机过氧化物和白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合,优选混合30s;然后加入乙烯-醋酸乙烯共聚物和抗氧化剂,混合,优选混合30s;最后加入增塑改性的玉米淀粉,混合,优选混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料;

[0034] S3:将混合母料加入平行双螺杆挤出机中,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料;优选该步骤中设定双螺杆挤出机1-9区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,175℃,170℃,170℃,170℃,170℃,机头温度为170℃;

[0035] S4:将海水降解吹膜料吹膜成型,得到海水降解薄膜;优选采用普通高压PE吹膜机吹膜成型,设置吹膜机1-5区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,180℃,模头温度为175℃,最终得到厚度为40μm,幅宽为600mm的海水降解薄膜。

[0036] 由于纯淀粉分解温度低于塑化温度,不具备加工流动性,本发明步骤S1通过对玉米淀粉进行增塑改性处理,增加淀粉的可塑性,便于后续吹塑成型;在该步骤中,通过己二酸与柠檬酸复配来与淀粉中的羟基进行酯化,提高疏水性能。

[0037] 本发明提供的海水降解薄膜的制备方法,过程简单;制备过程中,以生物基海水降解材料PLGA、PHBH和玉米淀粉为主基材,在保证海水降解特性的同时,大幅度降低材料的碳排放量;同时,在配方体系中加入降解周期较长的生物降解材料,包括低碳排放的PPC和柔韧性极佳的PBAT,以保障最终所制薄膜具备满足流转要求的货架期;薄膜废弃入海后,大部分材料会被海水降解而形成PPC和PBAT的薄膜碎片,因该薄膜碎片具备生物降解的特性,不会对海洋生态造成危害,且最终也不会形成微塑料;此外,本发明以降解材料多元复合改性技术为基础,选用反应性助剂有机过氧化物突破解决PLGA、PHBH、PPC、PBAT和玉米淀粉多相界面间的相容性问题,并为PLGA和PHBH的加工稳定性提供保障,制备出力学性能优异的复合材料;制备过程中加入乙烯-醋酸乙烯共聚物作为封口剂,以改善所制薄膜的热封合性能。

[0038] 与传统的膜袋相比,本发明所提供的低碳海水降解薄膜3个月海水降解失重率可达40%以上,降解产物不会对海洋生态造成危害,且最终不会形成微塑料,同时,货架期可满足生产销售及使用的流转要求,对于解决废弃塑料造成的海洋污染问题具有重要的意义。

[0039] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂,下面对本发明的具体实施例做详细的说明。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供一种海水降解膜的制备方法,包括如下步骤:

[0042] S1:先将20重量份的玉米淀粉和0.1重量份的硬脂酸加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合2min;再加入5重量份的甘油,于600rpm转速下混合8min;最后加入0.2重量份的己二酸和0.2重量份的柠檬酸,于200rpm转速下混合1min,制备成增塑改性的玉米淀粉;

[0043] S2:将10重量份的PLGA、15重量份的PHBH、10重量份的PPC、45重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧化剂1010和0.2重量份的抗氧化剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合

母料；

[0044] S3:将步骤S2制备的混合母料加入平行双螺杆挤出机中,设定双螺杆挤出机1-9区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,175℃,170℃,170℃,170℃,170℃,机头温度为170℃,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料；

[0045] S4:将步骤S3制得的吹膜料采用普通高压PE吹膜机吹膜成型,设置吹膜机1-5区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,180℃,模头温度为175℃,最终得到厚度为40μm,幅宽为600mm的低海水降解薄膜。

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例提供一种海水降解膜的制备方法,包括如下步骤:

[0048] S1:先将20重量份的玉米淀粉和0.1重量份的多羟基高分子超分散改性剂JL-G02FX-P加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合2min;再加入5重量份的山梨醇,于600rpm转速下混合8min;最后加入0.2重量份的己二酸和0.2重量份的柠檬酸,于200rpm转速下混合1min,制备成增塑改性的玉米淀粉；

[0049] S2:将15重量份的PLGA、20重量份的PHBH、10重量份的PPC、35重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧剂1010和0.2重量份的抗氧剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料；

[0050] S3:将步骤S2制备的混合母料加入平行双螺杆挤出机中,设定双螺杆挤出机1-9区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,175℃,170℃,170℃,170℃,170℃,机头温度为170℃,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料；

[0051] S4:将步骤S3制得的吹膜料采用普通高压PE吹膜机吹膜成型,设置吹膜机1-5区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,180℃,模头温度为175℃,最终得到厚度为40μm,幅宽为600mm的海水降解薄膜。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例提供一种海水降解膜的制备方法,包括如下步骤:

[0054] S1:先将20重量份的玉米淀粉、0.05重量份的多羟基高分子超分散改性剂JL-G02FX-P和0.05重量份的硬脂酸加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合2min;再加入2重量份的甘油和3重量份的山梨醇,于600rpm转速下混合8min;最后加入0.2重量份的己二酸和0.2重量份的柠檬酸,于200rpm转速下混合1min,制备成增塑改性的玉米淀粉；

[0055] S2:将20重量份的PLGA、25重量份的PHBH、10重量份的PPC、25重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧剂1010和0.2重量份的抗氧剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料；

[0056] S3:将步骤S2制备的混合母料加入平行双螺杆挤出机中,设定双螺杆挤出机1-9区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,175℃,170℃,170℃,170℃,170℃,机头温度为170℃,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料；

[0057] S4:将步骤S3制得的吹膜料采用普通高压PE吹膜机吹膜成型,设置吹膜机1-5区的

温度为130℃,180℃,180℃,180℃,180℃,模头温度为175℃;最终得到厚度为40μm,幅宽为600mm的海水降解薄膜。

[0058] 对比例1

[0059] 本对比例提供一种海水降解膜的制备方法,包括如下步骤:

[0060] S1:先将20重量份的玉米淀粉、0.05重量份的多羟基高分子超分散改性剂JL-G02FX-P和0.05重量份的硬脂酸加入到高速混合机中,于200rpm的转速下混合2min;再加入2重量份的甘油和3重量份的山梨醇,于600rpm转速下混合8min;最后加入0.2重量份的己二酸和0.2重量份的柠檬酸,于200rpm转速下混合1min,制备成增塑改性的玉米淀粉;

[0061] S2:将30重量份的PLGA、50重量份的PHBH、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧化剂1010和0.2重量份的抗氧化剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料;

[0062] S3:将步骤S2制备的混合母料加入平行双螺杆挤出机中,设定双螺杆挤出机1-9区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,175℃,170℃,170℃,170℃,170℃,机头温度为170℃,熔融共混并风冷切粒,制备出海水降解吹膜料;

[0063] S4:将步骤S3制得的吹膜料采用普通高压PE吹膜机吹膜成型,设置吹膜机1-5区的温度为130℃,180℃,180℃,180℃,180℃,模头温度为175℃;最终得到厚度为40μm,幅宽为600mm的海水降解薄膜。

[0064] 对比例2

[0065] 本对比例与实施例3的区别为,步骤S2内容如下:

[0066] 将45重量份的PLGA、10重量份的PPC、25重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧化剂1010和0.2重量份的抗氧化剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料。

[0067] 对比例3

[0068] 本对比例与实施例3的区别为,步骤S2内容如下:

[0069] 将45重量份的PHBH、10重量份的PPC、25重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧化剂1010和0.2重量份的抗氧化剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料。

[0070] 对比例4

[0071] 本对比例与实施例3的区别为,步骤S2内容如下:

[0072] 将20重量份的PLGA、25重量份的PHBH、35重量份的PPC、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒;然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧化剂1010和0.2重量份的抗氧化剂168,混合30秒;最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉,混合1分钟,搅拌均匀后制备成混合母料。

[0073] 对比例5

[0074] 本对比例与实施例3的区别为,步骤S2内容如下:

[0075] 将20重量份的PLGA、25重量份的PHBH、35重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒；然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧剂1010和0.2重量份的抗氧剂168，混合30秒；最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉，混合1分钟，搅拌均匀后制备成混合母料。

[0076] 对比例6

[0077] 本对比例与实施例3的区别为，步骤S2内容如下：

[0078] 将20重量份的聚乳酸PLA、25重量份的PHBH、10重量份的PPC、25重量份的PBAT、0.2重量份的Luperox®MH和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒；然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧剂1010和0.2重量份的抗氧剂168，混合30秒；最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉，混合1分钟，搅拌均匀后制备成混合母料。

[0079] 对比例7

[0080] 本对比例与实施例3的区别为，步骤S2内容如下：

[0081] 将20重量份的PLGA、25重量份的PHBH、10重量份的PPC、25重量份的PBAT、0.2重量份的对苯二酚二羟乙基醚和0.3重量份的白油加入到固定转速为80rpm的拌料机中混合30秒；然后加入2重量份的VINNEX®2504、0.1重量份的抗氧剂1010和0.2重量份的抗氧剂168，混合30秒；最后加入步骤S1制备的增塑改性的玉米淀粉，混合1分钟，搅拌均匀后制备成混合母料。

[0082] 对比例8

[0083] 本对比例与实施例3的区别为，步骤S1内容如下：

[0084] 先将20重量份的玉米淀粉、0.05重量份的多羟基高分子超分散改性剂JL-G02FX-P和0.05重量份的硬脂酸加入到高速混合机中，于200rpm的转速下混合2min；再加入2重量份的甘油和3重量份的山梨醇，于600rpm转速下混合8min；最后加入0.4重量份的己二酸，于200rpm转速下混合1min，制备成增塑改性的玉米淀粉。

[0085] 对比例9

[0086] 本对比例与实施例3的区别为，步骤S1内容如下：

[0087] 先将20重量份的玉米淀粉、0.05重量份的多羟基高分子超分散改性剂JL-G02FX-P和0.05重量份的硬脂酸加入到高速混合机中，于200rpm的转速下混合2min；再加入2重量份的甘油和3重量份的山梨醇，于600rpm转速下混合8min；最后加入0.4重量份的柠檬酸，于200rpm转速下混合1min，制备成增塑改性的玉米淀粉。

[0088] 对比例10

[0089] 将低密度聚乙烯(LG公司FB 3000)通过普通PE吹膜机吹膜，吹膜机各区温度均为145℃。所制薄膜厚度为40μm，幅宽为600mm。

[0090] 对上述各实施例以及对比例制备的海水降解膜的物理机械性能(包括拉伸强度、断裂伸长率和热封合强度)进行测试。物理机械性能的测试在万能拉伸试验机(CMT-4304, 深圳新三思有限公司)上进行,其中拉伸强度和断裂伸长率的检测依照GB/T1040.3-2006, 试验速率为250mm/min,热封合强度依照QB/T2358-1998,试验速率为300mm/min。

[0091] 测试结果见表1所示。

[0092] 表1

[0093] 服装袋种类	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		热封合强度 (N/15mm)
	横向	纵向	横向	纵向	
实施例1	38.74	42.41	359.12	299.91	9.23
实施例2	43.37	47.76	301.16	244.45	8.72
实施例3	49.97	56.63	204.46	177.73	7.21
对比例 1	57.28	65.76	86.65	59.94	4.31
对比例 2	53.34	60.17	143.32	108.81	6.24
对比例 3	41.17	50.54	253.54	201.17	7.99
[0094] 对比例 4	47.76	52.28	196.67	158.86	8.06
对比例 5	52.16	59.98	223.38	189.97	7.01
对比例 6	23.38	28.86	327.76	267.78	8.99
对比例 7	36.64	45.57	142.27	106.67	6.26
对比例 8	50.27	55.73	200.14	179.96	7.29
对比例 9	48.85	55.57	206.64	178.81	7.20
对比 10	20.23	26.27	337.76	300.16	8.99

[0095] 从上表数据看出,本发明提供的海水降解薄膜与传统PE膜相比,具有明显优异的横纵向拉伸强度,断裂伸长率与热封合强度基本相当,力学性能可以满足正常使用需求;对比例1与实施例3相比,未添加PPC和PBAT,对比二者数据看出,生物降解材料PPC和PBAT的加入可以显著提升所制薄膜的横纵向断裂伸长率及热封合强度,但是会造成横纵向拉伸强度的降低;对比例2与实施例3相比,未添加PHBH,对比例2提供的薄膜横纵向拉伸强度增大,但是横纵向断裂伸长率降低,同时热封合强度也出现降低;对比例3与实施例3相比,未添加PLGA,对比例3提供的薄膜虽然横纵向断裂伸长率和热封合强度均出现了小幅度增加,但是横纵向拉伸强度降低;对比例4与实施例3相比,未添加PBAT,对比例4提供的薄膜热封合强度增大,但横纵向拉伸强度及断裂伸长率均降低;对比例5与实施例3相比,未添加PPC,对比例5提供的薄膜横纵向拉伸强度及断裂生产率增加,但热封合强度下降;对比例6与实施例3相比,以PLA替代PLGA,对比例6提供的薄膜横纵向断裂生产率明显增加,热封合强度也更加优异,但横纵向拉伸强度明显降低;对比例7与实施例3相比,以对苯二酚二羟乙基醚替代

Luperox®MH, 对比例7提供的薄膜横纵向拉伸强度及断裂伸长率均出现明显降低, 同时热封合强度也出现了降低; 对比例8与实施例3相比, 增塑改性玉米淀粉制备过程中未添加柠檬酸, 对比例8提供的薄膜横纵向拉伸强度、横纵向断裂生产率及热封合强度未出现明显变化; 对比例9与实施例3相比, 增塑改性玉米淀粉制备过程中未添加己二酸, 对比例9提供的薄膜横纵向拉伸强度、横纵向断裂生产率及热封合强度未出现明显变化。

[0096] 对上述各实施例以及对比例制备的海水降解膜的海水降解性能及货架期进行测试, 海水降解性能测试采用失重法进行, 将薄膜样品放置在海水中(取自青岛附近的黄海)水箱中, 每周更换一次海水, 测试时间为3个月, 每隔15天对样品分别取样, 样品取出后干燥至恒重进行称量, 检测结果详见表2; 货架期的测试在恒温恒湿的实验室中进行(温度25℃, 湿度50%RH), 测试周期为10个月, 每隔2个月对于5种薄膜进行取样, 测试其横向拉伸强度的变化(测试方法见上文), 检测结果详见表3。

[0097] 表2

失重率 (%)	降解时间(天)					
	15	30	45	60	75	90
实施例1	2.35	16.74	27.11	35.57*	39.96*	41.36*
实施例2	3.28	20.12	30.27*	42.26*	47.74*	50.13*
实施例3	3.99	22.27	37.48*	48.55*	54.43*	58.97*
对比例1	6.67	30.36*	57.79*	80.86*	86.65*	91.27*
对比例2	3.64	21.38	35.27*	46.37*	50.26*	55.57*
对比例3	4.08	25.74	39.94*	52.35*	58.01*	63.67*
对比例4	3.96	22.31	37.62*	48.94*	53.29*	59.01*
对比例5	4.00	22.06	37.99*	48.76*	54.03*	58.99*
对比例6	2.76	19.31	28.36	38.87*	41.17*	45.58*
对比例7	3.98	22.38	36.99*	48.67*	53.36*	57.79*
对比例8	4.02	22.67	37.72*	47.95*	54.55*	58.87*
对比例9	3.99	21.98	37.54*	48.05*	54.69*	58.84*
对比例10	0	0	0	0	0	0

[0100] 注: 标注“*”部分表示测试薄膜开始出现碎片化

[0101] 通过表2中数据可以看出, 本发明实施例1-3所制薄膜具备显著的海水降解特性, 3个月内海水降解失重率可达40%以上, 随着配方体系中PBAT和PPC占比的增加, 薄膜海水降解的速度和程度明显降低。对比例2与实施例3相比, 未添加PHBH, 对比例2提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率略低; 对比例3与实施例3相比, 未添加PLGA, 对比例3提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率略高; 对比例4与实施例3相比, 未添加PBAT, 对比例4提供的薄膜(海水降解时间相同时, 失重率无明显变化; 对比例5与实施例3相比, 未添加PPC, 对比例5提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率无明显变化; 对比例6与实施例3相比, 以PLA替代PLGA, 对比例6提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率明显降低; 对比例7与实施例3相比, 以对苯二酚二羟乙基醚替代Luperox®MH, 对比例7提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率无明显变化; 对比例8与实施例3相比, 增塑改性玉米淀粉制备过程中未添加柠檬酸, 对比例8提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率无明显变化; 对比例9与实施例3相比, 增塑改性玉米淀粉制备过程中未添加己二酸, 对比例9提供的薄膜海水降解时间相同时, 失重率无明显变化; 传统PE膜在海水中浸泡3个月未出现明显的降解失重现象。

[0102] 表3

降解时间 (月)		横向拉伸强度 (MPa)				
		2	4	6	8	10
[0103]	实施例1	32.21	28.36	25.57	21.19	18.86
	实施例2	37.77	29.94	23.32	19.97	16.65
	实施例3	40.17	30.38	21.17	16.64	14.42
[0104]	对比例1	28.86	13.27	性能丧失 无法测试	性能丧失 无法测试	性能丧失 无法测试
	对比例2	42.96	29.31	15.85	10.01	性能丧失 无法测试
	对比例3	39.37	32.28	25.59	21.17	18.84
	对比例4	38.87	29.11	19.96	15.43	12.99
	对比例5	42.27	33.39	25.58	20.06	17.74
	对比例6	20.19	17.74	14.47	12.24	11.94
	对比例7	30.32	17.29	10.64	性能丧失 无法测试	性能丧失 无法测试
	对比例8	38.87	24.62	12.31	性能丧失 无法测试	性能丧失 无法测试
	对比例9	37.76	25.41	13.02	性能丧失 无法测试	性能丧失 无法测试
	对比例10	19.86	19.13	19.11	19.07	19.05

[0105] 通过表3中的数据可以看出,随着时间的延长,实施例1~3和对比例1所制薄膜的横向拉伸强度均呈现下降趋势,其中实施例1~3所制薄膜10个月后仍具备一定的力学性能,而对比例1所制薄膜在6个月时力学性能已完全丧失,无法满足使用需求;对比例2与实施例3相比,未添加PHBH,对比例2提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度更快,说明其降解速率更快,货架期更短,难以满足使用需求;对比例3与实施例3相比,未添加PLGA,对比例3提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度较慢,降解速率稍慢,货架期更长;对比例4与实施例3相比,未添加PBAT,对比例4提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度未出现明显变化,所制薄膜的货架期与实施例3相当;对比例5与实施例3相比,未添加PPC,对比例5提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度未出现明显变化,所制薄膜的货架期与实施例3相当;对比例6与实施例3相比,以PLA替代PLGA,对比例6提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度明显减慢,货架期显著延长;对比例7与实施例3相比,以对苯二酚二羟乙基醚替代Luperox[®]MH,对比例7提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度更快,说明其降解速率更快,货架期更短,难以满足使用需求;对比例8与实施例3相比,增塑改性玉米淀粉制备过程中未添加柠檬酸,对比例8提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度更快,说明其降解速率更快,货架期更短,难以满足使用需求;对比例9与实施例3相比,增塑改性玉米淀粉制备过程中未添加己二酸,对比例9提供的薄膜横向拉伸强度降低的速度更快,说明其降解速率更快,货架期更短,难以满足使用需求;而对比例10所制PE膜在10个月的测试周期内未出现明显的力学性能的下降。

[0106] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。