



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105778255 B

(45)授权公告日 2017. 11. 14

(21)申请号 201610176083.9

C08K 3/34(2006.01)

(22)申请日 2016.03.24

C08K 9/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/38(2006.01)

申请公布号 CN 105778255 A

C08K 5/10(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

(43)申请公布日 2016.07.20

C08B 37/08(2006.01)

(73)专利权人 福建师范大学泉港石化研究院
地址 362807 福建省泉州市泉港区驿峰路
石化高新技术孵化基地

C08J 3/22(2006.01)

B29B 9/06(2006.01)

(72)发明人 游瑞云 杨裕金 林炎伟 高宇蔚

(56)对比文件

CN 102030151 A,2011.04.27,全文.

CN 103319621 A,2013.09.25,全文.

(74)专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限公司 35211

CN 104017262 A,2014.09.03,全文.

代理人 戴雨君

JP 特開2002-264282 A,2002.09.18,全文.

US 2007/0089989 A1,2007.04.26,全文.

(51)Int.Cl.

JP 特表平9-510484 A,1997.10.21,全文.

C08L 23/08(2006.01)

US 2002/0016381 A1,2002.02.07,全文.

C08L 5/08(2006.01)

CN 1467245 A,2004.01.14,全文.

C08K 13/06(2006.01)

审查员 陈晓雨

C08K 9/10(2006.01)

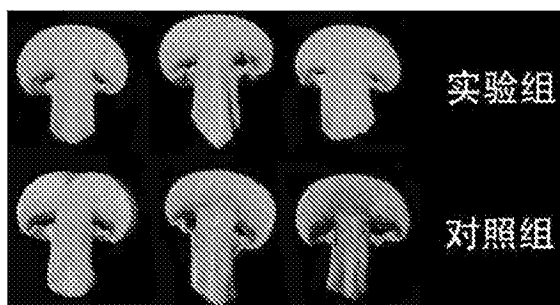
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法

(57)摘要

本发明涉及了一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,它是以LLDPE为载体树脂,添加电气石粉、稀土配合物、硅藻土、铝酸酯、硬脂酸钠通过包覆分散、界面改性、物料混合、挤出切粒加工而成。稀土配合物特征中镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为2.95~3.00:0.50~0.60:0.95~1.05:1.05~1.25。将本方法制备的母粒,以5~8%的比例添加到LLDPE树脂中,吹塑制成薄膜后,用于双孢菇保鲜包装,可抑制贮藏过程中呼吸强度和表面微生物生长,常温条件可延长保鲜期10~12天。



1. 一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是:

稀土配合物的制备:

(1) 将2重量份的植物多糖溶于60重量份的乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80重量份的甲醇,溶液不再黏稠,加入1重量份的乙酸酐,于温度30℃下反应1 h后,将反应所得的黏稠液体加入到150重量份的乙醇中,沉淀生成后过滤沉淀物,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化植物多糖溶液;

(2) 按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为2.95~3.00: 0.50~0.60: 0.95~1.05: 1.05~1.2 5的比例,分别称取镧的化合物、铈的化合物、钕的化合物和铈的化合物混合成稀土化合物,并以1:5的重量份比加入到蒸馏水中,完全能溶解后得到稀土化合物混合水溶液;按照植物多糖与稀土化合物等重量比,将稀土化合物混合水溶液缓慢滴加至乙酰化植物多糖溶液中,调节反应体系pH至7.0,在转速1000r/min、温度25~30℃条件下反应6~7小时,产物以沉淀形式析出;过滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的稀土金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨成粉末,得到稀土配合物;

母粒的制备:

(1) 将20~24重量份的稀土配合物,2~3重量份的硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.8~1.0重量份铝酸酯偶联剂,包覆分散15min后得到原料I;

(2) 将10~12重量份电气石粉置于高速捏合机中捏合10min后,再加入1.0~1.2重量份硬脂酸钠,进行界面改性20min后成原料II;

(3) 将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入58.8~66.2重量份的LLDPE混合10min得到混合物料;

(4) 将混合物料置于双螺杆挤出机中挤出切粒即为母粒。

2. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述电气石粉为镁电气石粉、黑电气石粉、锂电气石粉、钠锰电气石粉中的一种或几种任意比例的混合物;所述的电气石粉粒径为1.3~6.5 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述的乙酸溶液质量百分比浓度为2%。

4. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述的植物多糖为淀粉、果糖、纤维素、壳多糖中的一种或几种任意比例的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述的镧的化合物为氢氧化镧、醋酸镧、硝酸镧、氯化镧中的一种;所述的铈的化合物为氢氧化铈、醋酸铈、硝酸铈、氯化铈中的一种;所述的铈的化合物为氢氧化铈、醋酸铈、硝酸铈、氯化铈中的一种。

6. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述的包覆分散过程中搅拌机的转速为250r/min,温度为 $102\pm 1^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述的界面改性过程中高速捏合机的转速为500r/min,温度为 $105\pm 1^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征是所述的混合机转速为120r/min,温度为 $108\pm 1^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法,其特征

是所述的挤出切粒过程中双螺杆挤出机料筒温度控制在I区130~140℃、II区145~150℃、III区150~155℃、IV区160~165℃、V区155~160℃、模头155~160℃。

一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能性塑料薄膜母粒的制备方法,具体涉及一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜母粒的制备方法。

背景技术

[0002] 双孢蘑菇(Agaricus bisporus)又称白蘑菇、蘑菇、洋蘑菇。双孢蘑菇是世界性栽培的蛋白质含量最高、产量最多及消费最多的食用菌之一。双孢蘑菇所含的酪氨酸酶有明显降低血压作用,多糖的醌类化合物与巯基结合,可抑制脱氧核糖核酸合成,在医学上,有抑制肿瘤细胞活性的作用。双孢菇属于高呼吸强度的食用菌类,呼吸类型为跃变加强。双孢菇后熟过程中所发生的开伞、褐变、自溶等后熟现象发生在呼吸高峰型。为了有效的延长蘑菇的贮藏保鲜期,要尽可能地降低菇体的呼吸强度。贮藏过程中体内酶活性增强,使得耐贮性和抗病性降低,发生酶促褐变、代谢紊乱等,所以双孢菇不耐贮藏。作为消费量最大的一种食用菌,提高其保鲜期限能带来巨大经济效益。

[0003] 我国稀土资源丰富,稀土开发利用存在巨大潜力。稀土及其衍生物可作为抗菌保鲜剂,镧离子或镧配合物可以进入细胞内,与细胞内的生物分子作用,使细胞的生长代谢受到抑制;并且 Ca^{2+} 是维持细菌正常活动的离子,而镧离子具有拮抗 Ca^{2+} 的作用,所以镧离子会对细菌正常生命活动造成干扰,引起细菌死亡,同时稀土镧配位抗菌剂中配体增强了抗菌性能。而铈离子具有水解作用,可以断裂多肽链,而酶又是蛋白质,所以铈离子使酶中的多肽链断裂;此外铈离子对酶中金属离子的置换与竞争从而影响了酶的生理功能,因此可以通过影响酶来抑制呼吸作用和褐变。稀土具有较强的清除羟基自由基的能力,能减轻自由基对细胞膜的破坏作用。电气石也是我国富有矿产资源,电气石粉释放负离子能有效杀灭病菌。其机理主要在于负离子与细菌结合后,使细菌产生结构的改变或能量的转移,导致细菌死亡。植物多糖是丰富的可再生资源,本身具有一定抗菌效果,乙酰化的植物多糖具有较强的清除羟基自由基的能力。

[0004] 常规包装室温贮藏时货架期短,严重影响其运输和销售。目前,食用菌保鲜方法研究、应用较多的主要涉及目前食用菌的保鲜技术主要有冷藏保鲜、速冻保鲜、臭氧(O_3)保鲜、气调保鲜、辐射保鲜、化学保鲜等物理方法虽无毒且比较有效,但成本较高,需特定的设备条件,不适合普遍应用;而采用化学药品作保鲜剂,又涉及有些药品的残毒等问题。

[0005] 近年来,国内外一些研究单位致力于研究开发具有抗菌保鲜功能的包装材料,如壳聚糖/纳米二氧化钛抗菌保鲜膜,PE/Ag纳米防霉保鲜膜等,在生鲜食品的抗菌保鲜方面取得了良好的效果。然而,上述抗菌保鲜薄膜成本过高,制约了推广应用。

发明内容

[0006] 针对现有双孢菇保鲜包装保鲜效果不好以及成本高的不足。本发明提供了一种抗菌保鲜好成本较低的母粒的制备方法,其特征是:以LLDPE为载体树脂,添加电气石粉、稀土配合物、硅藻土、铝酸酯、硬脂酸钠通过包覆分散、界面改性、物料混合、挤出切粒加工而成。

本方法制备的母粒,以5~8%的比例添加到LLDPE树脂中,吹塑制成薄膜后,用于双孢菇保鲜包装,可抑制贮藏过程中呼吸强度和表面微生物生长,常温条件延长保鲜期10~12天。

[0007] 为实现本发明的目的采用的技术方案是:

[0008] 1、稀土配合物的制备

[0009] (1)将2重量份的植物多糖溶于60重量份的乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80重量份的甲醇,溶液不再黏稠,加入1重量份的乙酸酐,于温度30℃下反应1 h后,将反应所得的黏稠液体加入到150重量份的乙醇中,沉淀生成后过滤沉淀物,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化植物多糖溶液。

[0010] (2)按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为2.95~3.00: 0.50~0.60: 0.95~1.05: 1.05~1.2 5的比例,分别称取镧的化合物、铈的化合物、钕的化合物和铈的化合物混合成稀土化合物,并以1:5的重量份比加入到蒸馏水中,完全能溶解后得到稀土化合物混合水溶液;按照植物多糖与稀土化合物等重量比,将稀土化合物混合水溶液缓慢滴加至乙酰化植物多糖溶液中,调节反应体系pH至7.0,在转速1000r/min、温度25~30℃条件下反应6~7小时,产物以沉淀形式析出;过滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的稀土金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨成粉末,得到稀土配合物。

[0011] 2、母粒的制备

[0012] (1)将20~24重量份的稀土配合物,2~3重量份的硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.8~1.0重量份铝酸酯偶联剂,包覆分散15min后得到原料I;

[0013] (2)将10~12重量份电气石粉置于高速捏合机中捏合10min后,再加入1.0~1.2重量份硬脂酸钠,进行界面改性20min后成原料II;

[0014] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入58.8~66.2重量份的LLDPE 混合10min得到混合物料;

[0015] (4)将混合物料置于双螺杆挤出机中挤出切粒即为母粒。利用吹塑成型机采用常规工艺条件,进一步制备得到一种含稀土配合物的双孢菇保鲜膜。

[0016] 将本发明制备得到的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜与市场上广泛使用的普通保鲜膜20℃条件下对贮藏10天的双孢菇整体外观的影响、多酚氧化酶活力以及双孢菇总糖含量的影响进行比较,结果表明,采用本发明制备的稀土配合物的双孢菇保鲜膜在贮藏过程中,双孢菇的整体外观在10天后有较大的区别,采用普通的保鲜膜出现黑点,而采用本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜,基本保持原有的鲜嫩、乳白色,无黑点出现,外观品相好。测定其多酚氧化酶活力和总糖含量,采用本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜,保持较低的水平,总糖含量保持较高的水平,而采用普通的保鲜膜则相反。

[0017] 本发明所述电气石粉为镁电气石粉、黑电气石粉、锂电气石粉、钠锰电气石粉中的一种或几种任意比例的混合物;所述的电气石粉粒径为1.3~6.5 μm 。

[0018] 本发明所述的乙酸溶液质量百分比浓度为2%。

[0019] 本发明所述的植物多糖为淀粉、果糖、纤维素、壳多糖中的一种或几种任意比例的混合物。

[0020] 本发明所述的镧的化合物为氢氧化镧、醋酸镧、硝酸镧、氯化镧中的一种。

[0021] 本发明所述的铈的化合物为氢氧化铈、醋酸铈、硝酸铈、氯化铈中的一种。

[0022] 本发明所述的钕的化合物为氢氧化钕、醋酸钕、硝酸钕、氯化钕中的一种。

- [0023] 本发明所述的铈的化合物为氢氧化铈、醋酸铈、硝酸铈、氯化铈中的一种。
- [0024] 本发明所述的包覆分散过程中搅拌机的转速为250r/min,温度为 $102\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- [0025] 本发明所述的界面改性过程中高速捏合机的转速为500r/min,温度为 $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- [0026] 本发明所述的物料混合过程中混合机的转速为120r/min,温度为 $108\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- [0027] 本发明所述的挤出切粒过程中双螺杆挤出机料筒温度控制在I区 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、II区 $145\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、III区 $150\sim 155^{\circ}\text{C}$ 、IV区 $160\sim 165^{\circ}\text{C}$ 、V区 $155\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、模头 $155\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。
- [0028] 本发明的有益效果是:①采用的电气石粉、稀土、天然植物多糖资源丰富,能有效降低成本;②采用的电气石粉、稀土、天然植物多糖对人体无害,制得的材料安全,可放心用于生鲜食品包装;③采用的电气石粉、稀土、天然植物多糖本身具有抗菌保鲜功能,通过改性、复配等方式能有效加强抗菌保鲜效果。

附图说明

- [0029] 图1是本发明实施例1所制备的样品与普通保鲜膜包装10天对贮藏双孢菇整体外观的影响。
- [0030] 图2是本发明实施例1所制备的样品与普通保鲜膜包装 10°C 下对贮藏的双孢菇多酚氧化酶活力的影响。
- [0031] 图3是本发明实施例1所制备的样品与普通保鲜膜包装 10°C 下对贮藏的双孢菇总糖含量的影响。

具体实施方式

- [0032] 为了对本发明有更好的理解,现结合附图做进一步的说明。
- [0033] 图1中,对照组代表普通保鲜膜,实验组表示本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜。图中实验组采用了本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜,而对照组采用了普通保鲜膜。经贮藏10天,从图中可以看出,采用本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜贮藏的双孢菇仍然保持较好的商品品相,而对照组则出现较多的黑斑。如图1所示。
- [0034] 图2中,两条曲线分别代表普通保鲜膜与本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜贮藏10天过程中双孢菇多酚氧化酶活力。从图中可以看出,随着贮藏时间的延长,采用本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜相较于普通保鲜膜包装的双孢菇,多酚氧化酶活力仍然保持较低的水平。如图2所示。
- [0035] 图3中,两条曲线分别代表普通保鲜膜与本发明所述的含稀土配合物的双孢菇保鲜膜贮藏10天过程双孢菇总糖含量。从图中可以看出,虽然随着时间的延长,双孢菇的硬度也逐步降低,但是降低的速度低于普通保鲜膜。如图3所示。
- [0036] 实施例1
- [0037] 母粒的组分由线型低密度聚乙烯6.14kg,电气石粉1.2kg,稀土配合物2.2kg,硅藻土0.25kg,铝酸酯0.09kg,硬脂酸钠0.12kg组成。
- [0038] 母粒按以下步骤进行制备:
- [0039] 1、稀土配合物的制备
- [0040] (1)将2kg壳多糖溶于60L乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80L甲醇,溶液不再黏稠,加入乙酸酐1L,于温度 30°C 下反应1h后,将反应所得的黏稠液体加入到150乙醇中,有沉淀

生成,滤出固体,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化壳多糖溶液。

[0041] (2)按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为3.00: 0.55:1.00:1.10分别称取总量2kg的硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕、硝酸铈,溶于10L蒸馏水,把稀土硝酸盐水溶液缓慢滴加至乙酰化壳多糖溶液,控制转速1000 r/min,温度25℃,反应6小时,将溶液pH调节至7.0,产物以絮状沉淀形式析出,滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨,得到浅黄色粉末,即为稀土配合物。

[0042] 2、母粒的制备

[0043] (1)将2.2kg稀土配合物、0.25kg硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.09kg铝酸酯,在转速250r/min,温度为 $102\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下进行包覆分散15min后成原料I;

[0044] (2)将1.2kg电气石粉置于高速捏合机中,在转速为500r/min,温度为 $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下捏合10min后,置于高速捏合机中捏合10min后,加入0.12kg硬脂酸钠,界面改性20min后成原料II;

[0045] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入6.14kg线型低密度聚乙烯混合10min得到混合物料;

[0046] (4)将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,控制挤出机料筒温度:I区 132°C 、II区 150°C 、III区 155°C 、IV区 161°C 、V区 158°C 、模头 160°C ,挤出切粒即为母粒。

[0047] 实施例2

[0048] 母粒的组分由线型低密度聚乙烯6.1kg,电气石粉1.0kg,稀土配合物2.4kg,硅藻土0.3kg,铝酸酯0.10kg,硬脂酸钠0.10kg组成。

[0049] 母粒按以下步骤进行制备:

[0050] 1、稀土配合物的制备

[0051] (1)将2kg壳多糖溶于60L乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80L甲醇,溶液不再黏稠,加入乙酸酐1L,于温度 30°C 下反应1h后,将反应所得的黏稠液体加入到150乙醇中,有沉淀生成,滤出固体,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化壳多糖溶液。

[0052] (2)按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为3.00: 0.55:1.00:1.10分别称取总量2kg的硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕、硝酸铈,溶于10L蒸馏水,把稀土硝酸盐水溶液缓慢滴加至乙酰化壳多糖溶液,控制转速1000 r/min,温度 25°C ,反应6小时,将溶液pH调节至7.0,产物以絮状沉淀形式析出,滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨,得到浅黄色粉末,即为稀土配合物。

[0053] 2、母粒的制备

[0054] (1)将2.4kg稀土配合物、0.30kg硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.10kg铝酸酯,在转速250r/min,温度为 $102\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下进行包覆分散15min后成原料I;

[0055] (2)将1.0kg电气石粉置于高速捏合机中,在转速为500r/min,温度为 $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下捏合10min后,置于高速捏合机中捏合10min后,加入0.10kg硬脂酸钠,界面改性20min后成原料II;

[0056] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入6.10kg线型低密度聚乙

烯混合10min得到混合物料；

[0057] (4)将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,控制挤出机料筒温度I区135℃、II区150℃、III区155℃、IV区160℃、V区155℃、模头155℃,挤出切粒即为母粒。

[0058] 实施例3

[0059] 母粒的组分由线型低密度聚乙烯6.41kg,电气石粉1.1kg,稀土配合物2.1kg,硅藻土0.2kg,铝酸酯0.08kg,硬脂酸钠0.11kg组成。

[0060] 母粒按以下步骤进行制备:

[0061] 1、稀土配合物的制备

[0062] (1)将2kg壳多糖溶于60L乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80L甲醇,溶液不再黏稠,加入乙酸酐1L,于温度30℃下反应1h后,将反应所得的黏稠液体加入到150乙醇中,有沉淀生成,滤出固体,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化壳多糖溶液。

[0063] (2)按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为3.00: 0.55:1.00:1.10分别称取总量2kg的硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕、硝酸铈,溶于10L蒸馏水,把稀土硝酸盐水溶液缓慢滴加至乙酰化壳多糖溶液,控制转速1000 r/min,温度25℃,反应6小时,将溶液pH调节至7.0,产物以絮状沉淀形式析出,滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨,得到浅黄色粉末,即为稀土配合物。

[0064] 2、母粒的制备

[0065] (1)将2.1kg稀土配合物、0.20kg硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.08kg铝酸酯,在转速250r/min,温度为 $102 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下进行包覆分散15min后成原料I;

[0066] (2)将1.1kg电气石粉置于高速捏合机中,在转速为500r/min,温度为 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下捏合10min后,置于高速捏合机中捏合10min后,加入0.11kg硬脂酸钠,界面改性20min后成原料II;

[0067] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入6.41kg线型低密度聚乙烯混合10min得到混合物料;

[0068] (4)将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,控制挤出机料筒温度I区130℃、II区145℃、III区155℃、IV区160℃、V区160℃、模头155℃,挤出切粒即为母粒。

[0069] 实施例4

[0070] 母粒的组分由线型低密度聚乙烯6.14kg,电气石粉1.2kg,稀土配合物2.2kg,硅藻土0.25kg,铝酸酯0.09kg,硬脂酸钠0.12kg组成。

[0071] 母粒按以下步骤进行制备:

[0072] 1、稀土配合物的制备

[0073] (1)将2kg壳多糖溶于60L乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80L甲醇,溶液不再黏稠,加入乙酸酐1L,于温度30℃下反应1h后,将反应所得的黏稠液体加入到150乙醇中,有沉淀生成,滤出固体,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化壳多糖溶液。

[0074] (2)按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为2.95: 0.60:1.05:1.20分别称取总量2kg的

硝酸镧、硝酸铈、硝酸钆、硝酸铈,溶于10L蒸馏水,把稀土硝酸盐水溶液缓慢滴加至乙酰化壳多糖溶液,控制转速1000 r/min,温度25℃,反应6小时,将溶液pH调节至7.0,产物以絮状沉淀形式析出,滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨,得到浅黄色粉末,即为稀土配合物。

[0075] 2、母粒的制备

[0076] (1)将2.2kg稀土配合物、0.25kg硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.09kg铝酸酯,在转速250r/min,温度为 $102\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下进行包覆分散15min后成原料I;

[0077] (2)将1.2kg电气石粉置于高速捏合机中,在转速为500r/min,温度为 $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下捏合10min后,置于高速捏合机中捏合10min后,加入0.12kg硬脂酸钠,界面改性20min后成原料II;

[0078] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入6.14kg线型低密度聚乙烯混合10min得到混合物料;

[0079] (4)将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,控制挤出机料筒温度:I区 132°C 、II区 150°C 、III区 155°C 、IV区 161°C 、V区 158°C 、模头 160°C ,挤出切粒即为母粒。

[0080] 实施例5

[0081] 母粒的组分由线型低密度聚乙烯6.1kg,电气石粉1.0kg,稀土配合物2.4kg,硅藻土0.3kg,铝酸酯0.10kg,硬脂酸钠0.10kg组成。

[0082] 母粒按以下步骤进行制备:

[0083] 1、稀土配合物的制备

[0084] (1)将2kg壳多糖溶于60L乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80L甲醇,溶液不再黏稠,加入乙酸酐1L,于温度 30°C 下反应1h后,将反应所得的黏稠液体加入到150乙醇中,有沉淀生成,滤出固体,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化壳多糖溶液。

[0085] (2)按照镧、铈、钆、铈离子的摩尔比为2.95:0.60:1.05:1.20分别称取总量2kg的硝酸镧、硝酸铈、硝酸钆、硝酸铈,溶于10L蒸馏水,把稀土硝酸盐水溶液缓慢滴加至乙酰化壳多糖溶液,控制转速1000 r/min,温度 25°C ,反应6小时,将溶液pH调节至7.0,产物以絮状沉淀形式析出,滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨,得到浅黄色粉末,即为稀土配合物。

[0086] 2、母粒的制备

[0087] (1)将2.4kg稀土配合物、0.30kg硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.10kg铝酸酯,在转速250r/min,温度为 $102\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下进行包覆分散15min后成原料I;

[0088] (2)将1.0kg电气石粉置于高速捏合机中,在转速为500r/min,温度为 $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ 条件下捏合10min后,置于高速捏合机中捏合10min后,加入0.10kg硬脂酸钠,界面改性20min后成原料II;

[0089] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入6.10kg线型低密度聚乙烯混合10min得到混合物料;

[0090] (4)将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,控制挤出机料筒温度I区 135°C 、II区 150°C 、III区 155°C 、IV区 160°C 、V区 155°C 、模头 155°C ,

挤出切粒即为母粒。

[0091] 实施例6

[0092] 母粒的组分由线型低密度聚乙烯6.41kg,电气石粉1.1kg,稀土配合物2.1kg,硅藻土0.2kg,铝酸酯0.08kg,硬脂酸钠0.11kg组成。

[0093] 1、稀土配合物的制备

[0094] 母粒按以下步骤进行制备:

[0095] (1)将2kg壳多糖溶于60L乙酸溶液中,搅拌均匀后,加入80L甲醇,溶液不再黏稠,加入乙酸酐1L,于温度30℃下反应1h后,将反应所得的黏稠液体加入到150乙醇中,有沉淀生成,滤出固体,用无水乙醇洗涤3次,再用乙酸溶液溶解后,滤去不溶物,得到乙酰化壳多糖溶液。

[0096] (2)按照镧、铈、钕、铈离子的摩尔比为2.95:0.60:1.05:1.20分别称取总量2kg的硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕、硝酸铈,溶于10L蒸馏水,把稀土硝酸盐水溶液缓慢滴加至乙酰化壳多糖溶液,控制转速1000 r/min,温度25℃,反应6小时,将溶液pH调节至7.0,产物以絮状沉淀形式析出,滤得沉淀物后,用蒸馏水洗涤去除未反应的金属离子,在真空干燥箱中干燥,研磨,得到浅黄色粉末,即为稀土配合物。

[0097] 2、母粒的制备

[0098] (1)将2.1kg稀土配合物、0.20kg硅藻土,复配后置于搅拌机中,加入0.08kg铝酸酯,在转速250r/min,温度为 $102 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下进行包覆分散15min后成原料I;

[0099] (2)将1.1kg电气石粉置于高速捏合机中,在转速为500r/min,温度为 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下捏合10min后,置于高速捏合机中捏合10min后,加入0.11kg硬脂酸钠,界面改性20min后成原料II;

[0100] (3)将原料II和原料I置于混合机中混合成混合料,再加入6.41kg线型低密度聚乙烯混合10min得到混合物料;

[0101] (4)将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,将混合后的物料置于双螺杆挤出机中,控制挤出机料筒温度I区130℃、II区145℃、III区155℃、IV区160℃、V区160℃、模头155℃,挤出切粒即为母粒。

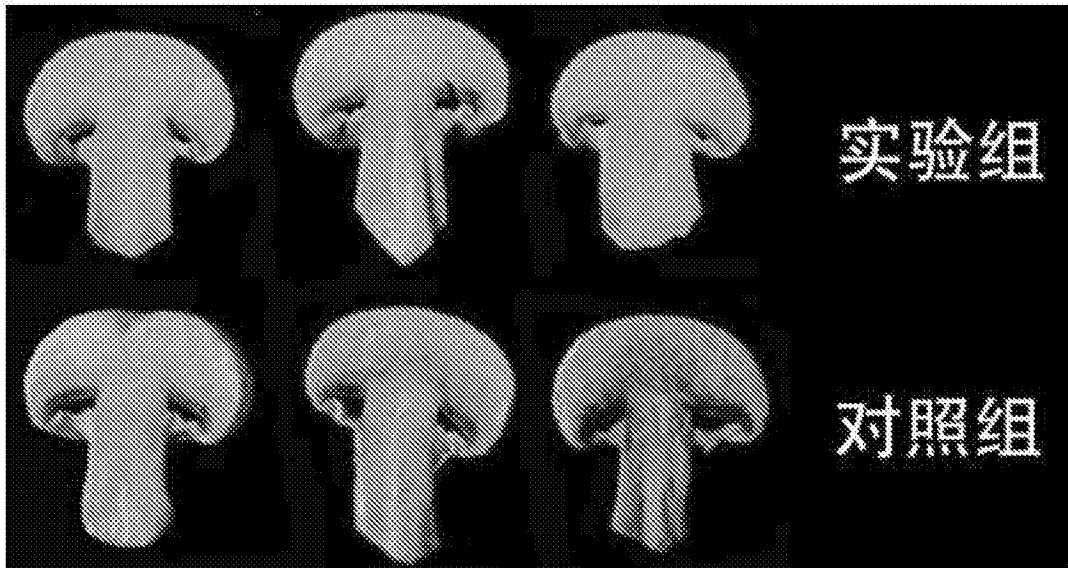


图1

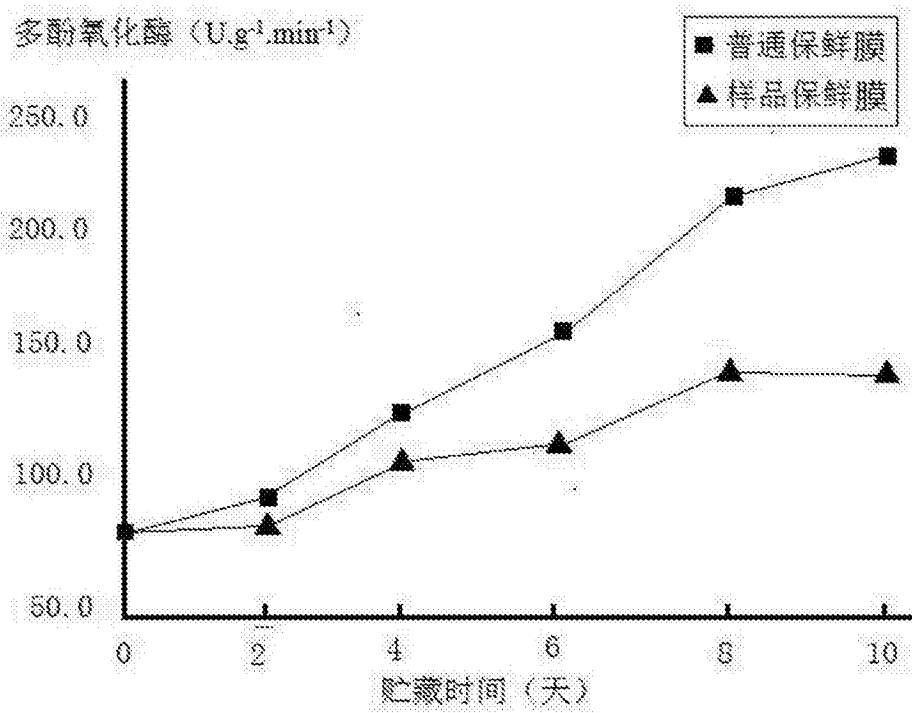


图2

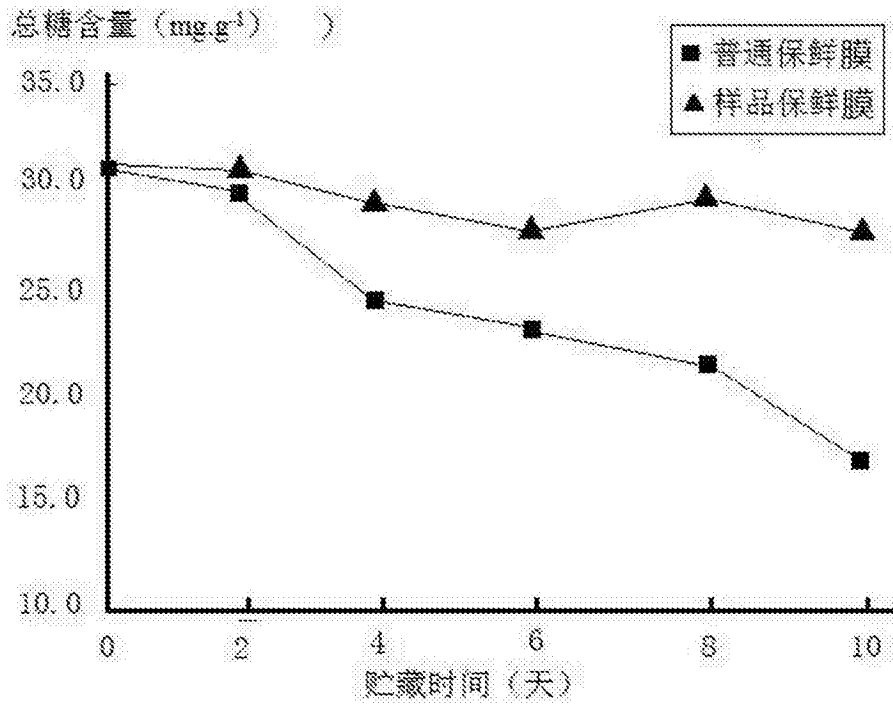


图3