



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114573965 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(21) 申请号 202210300856.5

(22) 申请日 2022.03.24

(71) 申请人 宁波昌亚新材料科技股份有限公司
地址 315200 浙江省宁波市镇海区东生路
766号

(72) 发明人 徐建海

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
专利代理师 胡红娟

(51) Int. Cl.

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

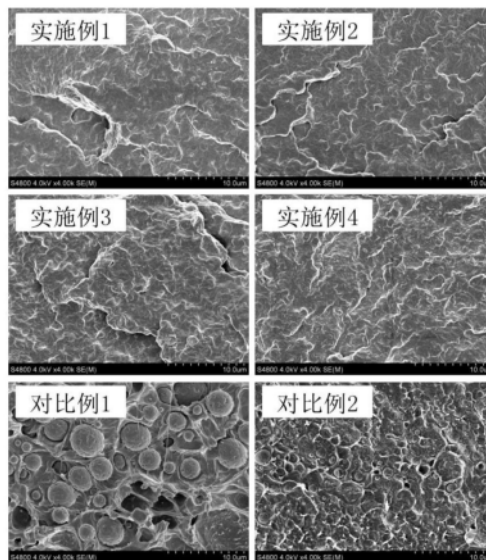
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种高阻隔生物可降解材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

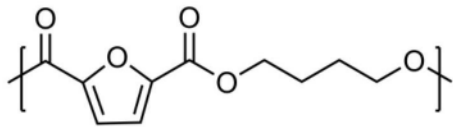
本发明公开了一种高阻隔生物可降解材料，由以下质量份数的原料组成：聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯PBDF 55~90份；聚乙醇酸PGA 10~45份；相容剂0.3~1.5份；环氧植物油0.2~1份；开口剂0.1~2份；抗氧化剂0.1~1份。本发明通过在具有高气体阻隔性能的生物可降解聚酯PBDF中添加一定比例的PGA，同时使用相容剂和环氧植物油对共混物进行增容、增塑，制备得到兼具优异的气体阻隔性能、良好的力学性能和良好的生物可降解性能的高阻隔生物可降解材料。该高阻隔生物可降解材料在吹塑成膜后，可以作为薄膜材料应用于食品包装膜或农用地膜，在包装或农业生产领域中应用前景广泛。



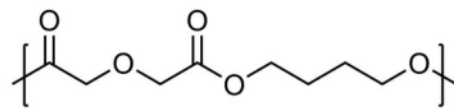
1. 一种高阻隔生物可降解材料,其特征在于,由以下质量份数的原料组成:

聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯	55~90 份;
聚乙醇酸	10~45 份;
相容剂	0.3~1.5 份;
环氧植物油	0.2~1 份;
开口剂	0.1~2 份;
抗氧化剂	0.1~1 份;

所述的聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯为生物可降解的无规共聚酯,包括式(I)所示结构的第一重复单元和式(II)所示结构的第二重复单元:



(I)



(II)。

2. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,所述的聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯中,式(I)所示结构的第一重复单元和式(II)所示结构的第二重复单元的摩尔比为1:1;聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯重均分子量为50000~80000g/mol。

3. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,

所述的聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯的合成方法为:在保护性气氛下,将呋喃-2,5-二甲酸二甲酯、二甘醇酸和丁二醇按1:1:2.4~3的摩尔比进行混合,加入二丁基氧化锡催化剂后在170~190℃下预聚3~4h,再加入三氧化二锑在210~230℃、30~50Pa下反应2~3h后,得到所述的聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯。

4. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,所述的聚乙醇酸在230℃测试温度和2.16kg测试载荷下的熔融指数为15~30g/10min。

5. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,所述的相容剂为环氧型相容剂JoncrylADR-4400或JoncrylADR-4468。

6. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,所述的环氧植物油为环氧大豆油、环氧蓖麻油或环氧亚麻油。

7. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,所述的开口剂为油酸酰胺、芥酸酰胺和二氧化硅中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料,其特征在于,所述的抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂的混合物。

9. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将以质量份计的,55~90份聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯、10~45份聚乙醇酸、0.3~1.5份相容剂、0.2~1份环氧植物油、0.1~2份开口剂、0.1~1份抗氧化剂加入高速混合机中,在不高于40℃的温度下搅拌混合均匀,得到冷混料;

(2) 将冷混料用双螺杆挤出机在加工温度为190~235℃条件下进行熔融共混,挤出造粒后得到高阻隔生物可降解材料。

10. 根据权利要求1所述的高阻隔生物可降解材料在包装或农业生产领域中的应用。

一种高阻隔生物可降解材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于生物可降解材料技术领域,具体涉及一种高阻隔生物可降解材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 塑料薄膜具有质轻透明、防潮抗氧、气密性好和韧性良好等众多优点,被广泛用于医疗药品、食品包装和农用地膜等领域。塑料薄膜产品的使用给人们的生活带来了极大的便利,但传统的塑料薄膜主要由聚乙烯、聚丙烯或聚氯乙烯等树脂制成,用完后被废弃散落在土壤和水中,在短时间内无法降解,从而对生态环境造成严重破坏,甚至危及到人类和动物的生存。

[0003] 为了解决塑料薄膜带来的环境污染问题,研发人员尝试以聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己内酯(PCL)和聚乳酸(PLA)等树脂为主要原料制备了多种生物可降解材料,以用于代替不可降解的传统塑料薄膜。然而,PBAT、PBS、PCL和PLA等树脂的气体阻隔性(氧气、水蒸气)较差,限制了相应的生物可降解薄膜在有阻氧要求的食品包装和有保墒要求的农用地膜中的应用。因此,当前研究迫切需要开发具有优异气体阻隔性的生物可降解材料,用于制备高阻隔的生物可降解薄膜,以满足市场需求。

[0004] 公开号为CN112280257A的中国专利文献公开了一种旱地玉米用全生物降解地膜,包括:聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯50~80份、聚乙醇酸5~10份、改性聚乙烯醇3~10份、淀粉接枝丙烯酸酰胺1~5份、无机填料10~20份、相容剂0.1~5份、抗氧化剂0.1~5份、增塑剂0.1~5份、助剂0.1~5份。该发明通过在体系中引入耐热性高的聚乙醇酸,以及引入可以增加地膜的延伸性和生物降解性能的改性聚乙烯醇和淀粉接枝丙烯酸酰胺,增强地膜的机械特性和气体阻隔性能,提高地膜的保墒性。

[0005] 公开号为CN112250899A的中国专利文献公开了一种高气体阻隔性生物可降解的取向复合薄膜,包括涂覆层和基础层,所述的涂覆层按质量份计由20~90份的涂覆层树脂、9.97~66份的第一二维材料、0.01~10份的交联剂、0.01~3份的催化剂与0.01~1份的第一稳定助剂组成;所述的基础层按质量份计由65~99.8份的生物可降解聚合物、0.01~30份的第二二维材料与0.01~5份的第二稳定助剂组成。该发明制得的取向复合薄膜兼顾生物降解性与气体阻隔性,但是原料组分较多,成本较高。

发明内容

[0006] 针对现有生物可降解薄膜在气体阻隔性能方面无法满足食品包装和农业生产使用需求的问题,本发明提供了一种高阻隔生物可降解材料,该高阻隔生物可降解材料兼具优异的气体阻隔性能、良好的力学性能和良好的生物可降解性能,有望用于制备食品包装膜或农用地膜。

[0007] 具体采用的技术方案如下:

[0008] 本发明提供了一种高阻隔生物可降解材料,由以下质量份数的原料组成:

力,从而提高共混材料的力学性能。

[0020] 当反应性相容剂的添加量较低时,形成接枝共聚物较少,增韧效果有限;当反应性相容剂的添加量过高时,PBDF/PGA共混体系的熔体粘度会显著增加,不利于共混材料后续的加工成型。因此,本发明中反应性相容剂的添加量为0.3~1.5份,进一步优选为0.4~1份。

[0021] 所述的环氧植物油为环氧大豆油、环氧蓖麻油或环氧亚麻油。

[0022] 环氧植物油是一类粘稠状液体,一方面,环氧植物油本身含有的环氧基团能与PBDF和PGA分子链上的端羟基或端羧基反应而起到一定的增容作用;另一方面,将环氧植物油加入到配方体系中有利于其他粉体助剂特别是相容剂Joncryl ADR-4400或Joncryl ADR-4468的均匀分散,从而进一步提高本发明中PBDF/PGA共混材料的力学性能;此外,环氧植物油还具有增塑剂的功效,有利于共混体系的熔融塑化。

[0023] 所述的开口剂为油酸酰胺、芥酸酰胺和二氧化硅中的至少一种。

[0024] 所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂的混合物。

[0025] 本发明还提供了所述的高阻隔生物可降解材料的制备方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 将以质量份计的,55~90份聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯、10~45份聚乙醇酸、0.3~1.5份相容剂、0.2~1份环氧植物油、0.1~2份开口剂、0.1~1份抗氧剂加入高速混合机中,在不高于40℃的温度下搅拌混合均匀,得到冷混料;

[0027] (2) 将冷混料用双螺杆挤出机在加工温度为190~235℃条件下进行熔融共混,挤出造粒后得到高阻隔生物可降解粒料。

[0028] 优选的,将聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯与聚乙醇酸烘干除湿后再按配方加入高速混合机中冷混。

[0029] 本发明还提供了所述的高阻隔生物可降解材料在包装或农业生产领域中的应用。

[0030] 所述的高阻隔生物可降解材料在吹塑成膜后,可以作为薄膜材料应用于食品包装膜或农用地膜,具有生物可降解、韧性好、气体阻隔性高、强度和挺度好等优点。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0032] (1) 本发明通过在具有高气体阻隔性能的生物可降解聚酯PBDF中添加一定比例的PGA,同时使用相容剂和环氧植物油对共混物进行增容、增塑,使得制得的复合材料兼具优异的气体阻隔性能、良好的力学性能和良好的生物可降解性能。

[0033] (2) 本发明提供的高阻隔生物可降解材料原料来源广泛,成分配比简单,制备方法简单,便于大规模生产,在包装或农业生产领域中应用前景广泛。

附图说明

[0034] 图1为实施例1中合成的PBDF的核磁共振氢谱,其中,a、b、c₁~c₄、d₁~d₄分别代表聚呋喃二甲酸/二甘醇酸丁二醇酯中不同化学位移的氢质子。

[0035] 图2为实施例1-4及对比例1-2中制得的生物可降解材料的SEM图片。

具体实施方式

[0036] 下面结合附图与实施例,进一步阐明本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明,而不适用于限制本发明的范围。

[0055] 参照实施例1的制备过程获得高阻隔生物可降解材料粒料,区别在于:

[0056] 原料配方为:70份烘干后的PBDF、30份烘干后的PGA、1份Joncryl ADR-4400、0.5份环氧大豆油、0.4份油酸酰胺、0.3份受阻酚类抗氧化剂1010和0.3份亚磷酸酯类抗氧化剂168;

[0057] 双螺杆挤出机的设定温度从进料口到机头依次为190℃、200℃、210℃、220℃、220℃、225℃、225℃、230℃、230℃、230℃、225℃。

[0058] 对比例1

[0059] 参照实施例1的制备过程获得生物可降解材料粒料,区别在于:

[0060] 原料配方为:70份烘干后的PBDF、30份烘干后的PGA、0.4份油酸酰胺、0.3份受阻酚类抗氧化剂1010和0.3份亚磷酸酯类抗氧化剂168;

[0061] 双螺杆挤出机的设定温度从进料口到机头依次为190℃、200℃、210℃、220℃、220℃、225℃、225℃、230℃、230℃、230℃、225℃。

[0062] 对比例2

[0063] 参照实施例1的制备过程获得生物可降解材料粒料,区别在于:

[0064] 原料配方为:70份烘干后的PBDF、30份烘干后的PGA、0.5份环氧大豆油、0.4份油酸酰胺、0.3份受阻酚类抗氧化剂1010和0.3份亚磷酸酯类抗氧化剂168;

[0065] 双螺杆挤出机的设定温度从进料口到机头依次为190℃、200℃、210℃、220℃、220℃、225℃、225℃、230℃、230℃、230℃、225℃。

[0066] 对比例3

[0067] 参照实施例1的制备过程获得生物可降解材料粒料,区别在于:

[0068] 原料配方为:70份烘干后的聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯PBAT、30份烘干后的PGA、1份Joncryl ADR-4468、0.5份环氧大豆油、0.4份油酸酰胺、0.3份受阻酚类抗氧化剂1010和0.3份亚磷酸酯类抗氧化剂168;

[0069] 双螺杆挤出机的设定温度从进料口到机头依次为190℃、200℃、210℃、220℃、220℃、225℃、225℃、230℃、230℃、230℃、225℃。

[0070] 对比例4

[0071] 参照实施例1的制备过程获得生物可降解材料粒料,区别在于:

[0072] 原料配方为:70份烘干后的PBAT、30份聚乳酸PLA、1份Joncryl ADR-4468、0.5份环氧大豆油、0.4份油酸酰胺、0.3份受阻酚类抗氧化剂1010和0.3份亚磷酸酯类抗氧化剂168;

[0073] 双螺杆挤出机的设定温度从进料口到机头依次为160℃、165℃、170℃、175℃、175℃、180℃、180℃、185℃、185℃、185℃、180℃。

[0074] 样品分析

[0075] 将实施例1~4和对比例1~4制得的粒料用平板硫化机热压成厚度为200μm的片材,进行气体阻隔性能测试,测试结果如表1所示。

[0076] 将实施例1~4和对比例1~4制得的粒料用注塑机注塑成标准样条,进行力学性能测试和扫描电镜分析,测试结果分别如表1和图2所示。

[0077] 表1. 实施例1~4和对比例1~4制得粒料的力学性能和阻隔性能

[0078]

	拉伸强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	断裂伸长 率 (%)	O ₂ 渗透 系 (cm ³ ·cm/ cm ² ·pa·s)	H ₂ O 渗透 系数 (g·cm/ cm ² ·pa·s)
实施例 1	28.4	231	258	4.95×10 ⁻¹⁶	3.11×10 ⁻¹⁴
实施例 2	31.5	564	139	4.26×10 ⁻¹⁶	2.89×10 ⁻¹⁴
实施例 3	40.1	722	125	3.81×10 ⁻¹⁶	2.74×10 ⁻¹⁴
实施例 4	30.3	553	134	4.37×10 ⁻¹⁶	2.96×10 ⁻¹⁴
对比例 1	17.2	274	71	5.73×10 ⁻¹⁶	3.28×10 ⁻¹⁴
对比例 2	20.6	349	87	5.06×10 ⁻¹⁶	3.19×10 ⁻¹⁴
对比例 3	19.7	525	148	7.22×10 ⁻¹⁵	4.50×10 ⁻¹⁴
对比例 4	18.3	484	192	1.12×10 ⁻¹⁴	6.25×10 ⁻¹⁴

[0079] 从表1和图2中可以发现,在PBDF/PGA共混体系中单独加入环氧植物油对两者的相容性无明显改善,共混材料的拉伸强度提高并不明显;而当在PBDF/PGA共混体系中同时加入环氧植物油和相容剂后,两者相容性得到明显改善,共混材料的拉伸强度显著提高,且随着PGA含量的增加,PBDF/PGA共混材料的拉伸强度和弹性模量随之增加。

[0080] 从表1中还可以看出,本发明提供的高阻隔生物可降解材料O₂阻隔性能远远优于PBAT/PGA共混材料(对比例3)和PBAT/PLA共混材料(对比例4),H₂O阻隔性能也高于PBAT/PGA共混材料和PBAT/PLA共混材料,大约是PBAT/PLA共混材料的2倍。以上结果表明,与PBAT/PGA共混材料和PBAT/PLA共混材料相比,本发明提供的高阻隔生物可降解材料具有更为优异的力学性能和气体阻隔性能。

[0081] 以上所述的实施例对本发明的技术方案进行了详细说明,应理解的是以上所述的仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充或类似方式替代等,均应包含在本发明的保护范围之内。

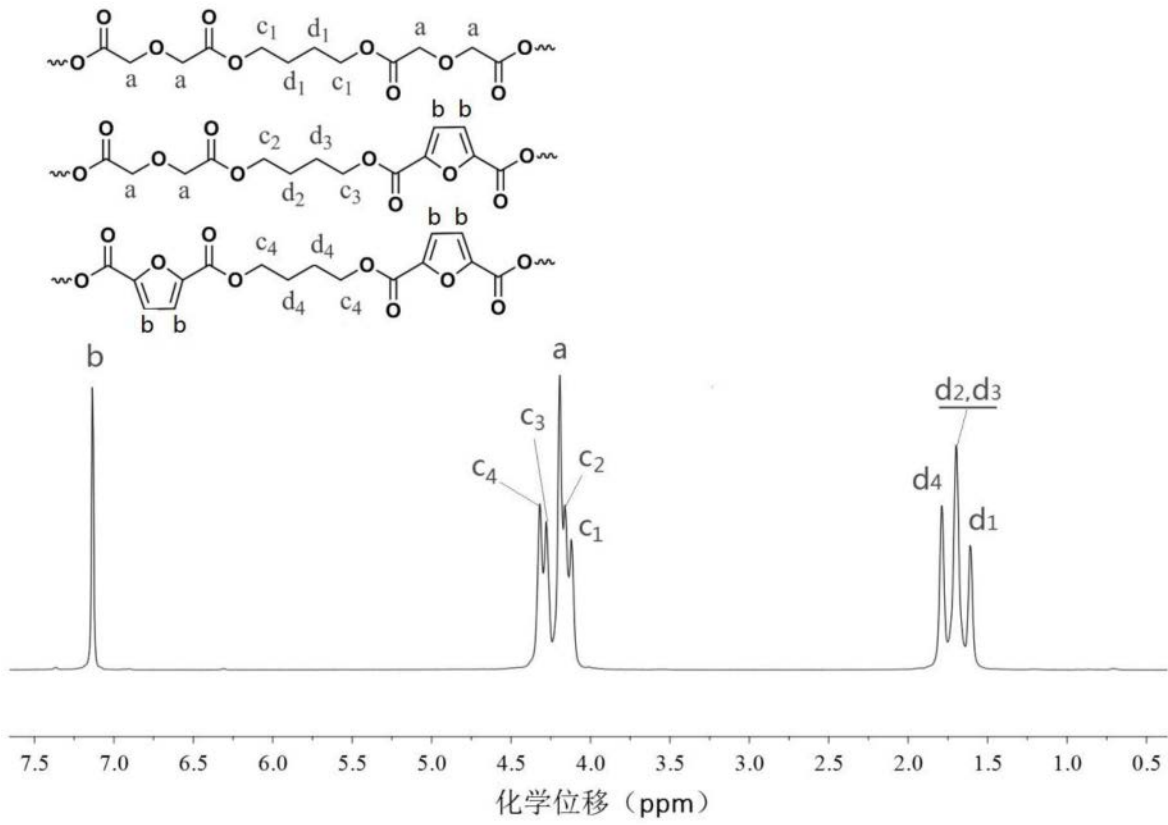


图1

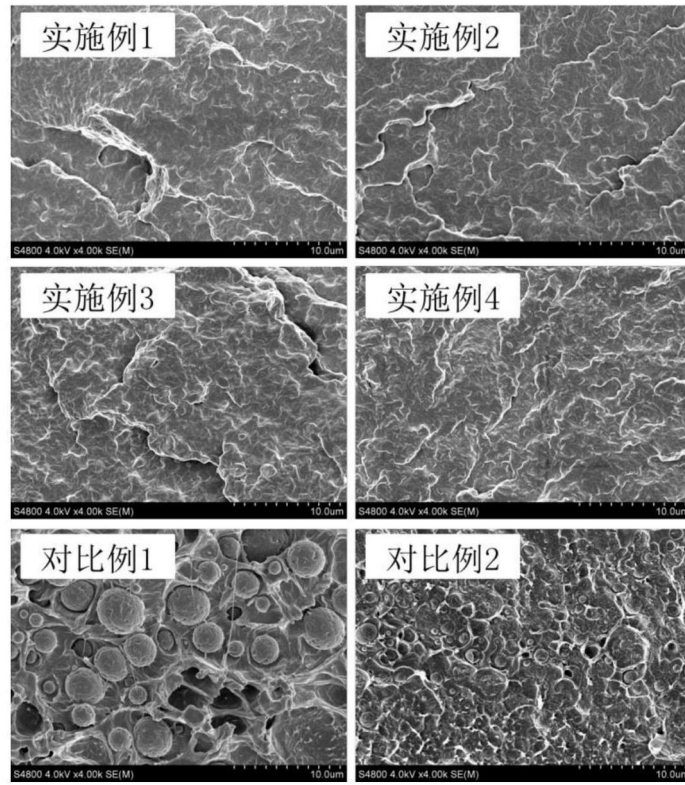


图2