



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113388136 B

(45) 授权公告日 2022.09.16

(21) 申请号 202110553407.7

(22) 申请日 2021.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113388136 A

(43) 申请公布日 2021.09.14

(73) 专利权人 北京化工大学
地址 100000 北京市朝阳区北三环东路15号

专利权人 北京惠林苑生物科技有限公司

(72) 发明人 李洪飞 朱桂阳 苑会林 李继伟
石岩 胡东良 邱兆斌

(74) 专利代理机构 广东卓林知识产权代理事务
所(普通合伙) 44625
专利代理师 岳帅

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

审查员 崔淑芹

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

PGA增强的降解薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种PGA增强的降解薄膜及其制备方法。所述降解薄膜原料按重量份数记包括：可降解聚酯100份、聚乙醇酸(PGA) 10-30份、生物基填料20-30份、扩链剂0.2-1份、增塑剂5-15份。所述制备方法包括以下步骤：(1) 可降解聚酯、聚乙醇酸、生物基填料在60-80℃下干燥2-4h；(2) 将增塑剂在60-80℃下混合2-4h；(3) 将所述可降解聚酯、所述聚乙醇酸、所述生物基填料、扩链剂、增塑剂按配比放入高速混合机中混合均匀，其中混合速度为2000-3000rpm，混合温度70-90℃；(4) 将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒，其中温度为200-230℃下以100-200rpm的速度挤出，经过切粒机后得到复合材料母粒；(5) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

1. 一种PGA增强的降解薄膜,其特征在于,原料按重量份数记由以下组分构成:PLA100份、聚乙醇酸20份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份、增塑剂10份,所述增塑剂为柠檬酸和甘油;

所述PGA增强的降解薄膜的制备方法包括以下步骤:

- (1) 将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80°C下干燥4h;
- (2) 将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后在80°C恒温加热3h;
- (3) 将所述聚乳酸、所述聚乙醇酸、所述淀粉、扩链剂2-咪唑烷酮、柠檬酸和甘油按配比放入高速混合机中混合均匀,其中混合速度为2500rpm,混合温度80°C;
- (4) 将上述步骤(3)中的混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒,其中温度为220°C下以150rpm的速度挤出,经过切粒机后得到复合材料母粒;
- (5) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

PGA增强的降解薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物材料领域,具体涉及一种PGA增强的降解薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙醇酸(PGA)是具有35℃至45℃的玻璃化转变温度(T_g)和220℃至233℃的峰值熔融温度(T_m)的半结晶脂族聚酯。PGA具有优异的机械性能,特别是最高的弹性模量为6~7GPa。PGA还具有高弹性模量,这对于为承重应用提供实质性支撑至关重要。PGA具有相对较快的降解性能,同时其具有极好的空气及水的阻隔性。

[0003] 白色污染日益严重的今天,可降解薄膜的研究也引起了广泛的关注。聚乳酸(PLA)是新兴的生物塑料市场上的佼佼者,具有最佳的可获得性和最有吸引力的成本结构。PLA具有高机械强度(类似于聚苯乙烯),优异的光学特性和加工性能。然而,PLA的几个固有的缺点,如脆性,结晶和水解速度慢,限制了它的大规模工业应用。

发明内容

[0004] 针对现有技术中上述的不足,本发明的第一目的在于提供一种PGA增强的降解薄膜。使用聚乙醇酸(PGA)改性的降解薄膜与未使用聚乙醇酸(PGA)改性的降解薄膜相比,聚乙醇酸(PGA)的添加使降解薄膜拥有更好的力学性能(表现在断裂伸长率和拉伸强度上),赋予了降解薄膜极好的空气和水蒸气的阻隔性能,并且加快了薄膜的降解。

[0005] 针对现有技术中上述的不足,本发明的第二目的在于提供一种PGA增强的降解薄膜的制备方法,该方法操作简单,材料使用率高,是制备一种机械性能优越、阻隔性能好、降解速度快的降解薄膜的最佳选择。

[0006] 为了实现上述目的,在第一方面,本发明提供了一种PGA增强的降解薄膜,原料按重量份数记包括:可降解聚酯100份、聚乙醇酸(PGA)10-30份、生物基填料20-30份、扩链剂0.2-1份、增塑剂5-15份。

[0007] 进一步地,所述可降解聚酯为聚乳酸(PLA)、聚(己二酸丁二酯-对苯二甲酸对苯二甲酸酯)(PBAT)、聚丁二酸丁二酸酯(PBS)中的至少一种。

[0008] 进一步地,所述生物基填料为淀粉、壳聚糖、竹粉、木粉中的至少一种。

[0009] 进一步地,所述扩链剂为山梨醇、2-咪唑烷酮、二乙氨基乙醇(DEAE)、二环氧化合物、二酸酐、二异氰酸酯、亚磷酸酯和二噁唑啉、异佛尔酮二异氰酸酯、环己二异氰酸酯、邻苯二甲酸酐、亚磷酸三壬基苯中的至少一种。

[0010] 进一步地,所述增塑剂为邻苯二甲酸酯、环氧大豆油、磷酸二乙酯、柠檬酸、柠檬酸三丁酯、环己烷二羧酸酯、甘油、氯化胆碱和硫脲、1-丁基-3-甲基咪唑林四氢硼酸中、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐中的至少一种。

[0011] 进一步地,原料按重量份数记包括:可降解聚酯100份、聚乙醇酸20份、生物基填料25份、扩链剂0.5份,增塑剂10份。

[0012] 进一步地,原料按重量份数记包括:PLA100份、聚乙醇酸20份、淀粉25份、扩链剂2-

咪唑烷酮0.5份,柠檬酸和甘油10份。

[0013] 为了实现上述目的,在第二面,本发明提供了一种PGA增强的降解薄膜的制备方法,包括以下步骤:(1)可降解聚酯、聚乙醇酸、生物基填料在60-80℃下干燥2-4h;(2)将增塑剂在60-80℃下混合2-4h;(3)将所述可降解聚酯、所述聚乙醇酸、所述生物基填料、扩链剂、增塑剂按配比放入高速混合机中混合均匀,其中混合速度为2000-3000rpm,混合温度70-90℃;(4)将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒,其中温度为200-230℃下以100-200rpm的速度挤出,经过切粒机后得到复合材料母粒;(5)使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0014] 进一步地,包括以下步骤:(1)将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80℃下干燥4h;(2)将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后在80℃恒温加热3h;(3)将所述聚乳酸、所述聚乙醇酸、所述淀粉、扩链剂2-咪唑烷酮、柠檬酸和甘油按配比放入高速混合机中混合均匀,其中混合速度为2500rpm,混合温度80℃;(4)将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒,其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出,经过切粒机后得到复合材料母粒;(5)使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0015] 本发明的有益效果如下:

[0016] (1)本发明提供的PGA增强的降解薄膜,与未使用PGA的降解薄膜相比,拥有更好的拉伸强度及断裂伸长率。聚乙醇酸(PGA)是一种具有优异力学性能的材料,将其与聚酯类降解材料如聚乳酸熔融共混得到的复合材料,可以显著的改善聚乳酸韧性差的缺点,并且扩链剂的引入可以进一步的提高材料的力学性能。原因在于扩链剂可以对聚酯类的降解材料和聚乙醇酸进行扩链,促进两者之间的链段相互连接,进而改善两者之间的相容性,进而进一步的提高复合材料的力学性能。

[0017] (2)本发明提供的PGA增强的降解薄膜,与未使用PGA的降解薄膜相比,拥有较好的水蒸气阻隔性能。聚乙醇酸(PGA)相比于其他材料,具有较高的酯键密度和结晶度,较强的亲水性和极性,较小的自由体积。而可降解的聚酯类材料的分子链的柔顺性较高,亲水性和极性相比而言也较弱,并且均具有较大的自由体积。少量的PGA添加到复合材料中,当水蒸气透过复合材料时因为聚乙醇酸(PGA)相比于其他材料具有优异的亲水性,水蒸气分子会更容易的进入到PGA相中,由于聚乙醇酸(PGA)的自由体积较小导致水蒸气分子从PGA中扩散所受的阻碍更大,所以少量的PGA添加在复合材料中便可以显著的提高复合材料的阻隔性能。

[0018] (3)本发明提供的PGA增强的降解薄膜,与未使用PGA的降解薄膜相比,拥有较快的降解速度。PGA相比于其他的聚酯类降解材料拥有更快的降解速度。复合材料中PGA的引入,一方面半结晶性聚酯会破坏PGA的结晶性,使其结晶度下降形成部分疏松的无定形区,另一方面PGA也会破坏聚酯类的结晶度,使其无定形区进一步的扩大。当复合材料发生降解时,水分子会优先的进入到材料的无定形区,使材料的酯键断裂引起水解,并且PGA具有较强的亲水性,水分子进入PGA相中会比聚酯类的要多,PGA的降解速度要比聚酯类的材料要快,PGA的降解使得聚酯类材料与环境的接触面积更大,进一步的促进水分子进入到聚酯类材料的内部加快其降解。所以PGA的加入宏观的表现便是复合材料的降解速度更快。

[0019] (4)本发明的制备方法加工操作简单,并且原材料的利用率高。

具体实施方式

[0020] 为了更加清楚的呈现本发明的目的,技术方案和优点,下面将进行完整的描述本发明实施例中的技术方案。本发明中为标注具体条件的均可按照常规条件进行。所用的试剂及仪器为标注厂商均可从市售途径购买所得。

[0021] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其它不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0022] 根据本发明的PGA增强的降解薄膜,原料按重量份数记包括:可降解聚酯100份、聚乙醇酸(PGA)10-30份、生物基填料20-30份、扩链剂0.2-1份、增塑剂5-15份。采用上述原料配比范围内得到的降解薄膜拥有优异的力学性能、阻隔性能及降解性能。

[0023] 所述可降解聚酯可为聚乳酸(PLA)、聚(己二酸丁二酯-对苯二甲酸对苯二甲酸酯)(PBAT)、聚丁二酸丁二酸酯(PBS)中的至少一种。所述生物基填料可为淀粉、壳聚糖、竹粉、木粉中的至少一种。所述扩链剂可为山梨醇、2-咪唑烷酮、二乙氨基乙醇(DEAE)、二环氧化合物、二酸酐、二异氰酸酯、亚磷酸酯和二噁唑啉、异佛尔酮二异氰酸酯、环己二异氰酸酯、邻苯二甲酸酐、亚磷酸三壬基苯中的至少一种。所述增塑剂可为邻苯二甲酸酯、环氧大豆油、磷酸二乙酯、柠檬酸、柠檬酸三丁酯、环己烷二羧酸酯、甘油、氯化胆碱和硫脲、1-丁基-3-甲基咪唑林四氢硼酸中、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐中的至少一种。

[0024] 在根据本发明的PGA增强的降解薄膜的一实施例中,原料按重量份数记可包括:可降解聚酯100份、聚乙醇酸20份、生物基填料25份、扩链剂0.5份,增塑剂10份。此范围内的得到的PGA增强的降解薄膜具有最佳的机械性能,阻隔性能及降解性能。

[0025] 在另一实施例中,原料按重量份数记可包括:PLA100份、聚乙醇酸20份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份,柠檬酸和甘油10份。

[0026] 根据本发明的PGA增强的降解薄膜的制备方法包括以下步骤:(1)可降解聚酯、聚乙醇酸、生物基填料在60-80℃下干燥2-4h;(2)将增塑剂在60-80℃下混合2-4h;(3)将所述可降解聚酯、所述聚乙醇酸、所述生物基填料、扩链剂、增塑剂按配比放入高速混合机中混合均匀,其中混合速度为2000-3000rpm,混合温度70-90℃;(4)将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒,其中温度为200-230℃下以100-200rpm的速度挤出,经过切粒机后得到复合材料母粒;(5)使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0027] 在根据本发明的PGA增强的降解薄膜的制备方法的一实施例中,所述PGA增强的降解薄膜的制备方法包括以下步骤:(1)将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80℃下干燥4h;(2)将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后在80℃恒温加热3h;初步使两种原材料混合均匀,充分发挥其增塑作用效果。80℃是一个优选的温度,可以缩短混合时间,温度再高,对于增塑效果会有一些影响。(3)将所述聚乳酸、所述聚乙醇酸、所述淀粉、扩链剂2-咪唑烷酮、柠檬酸和甘油按配比放入高速混合机中混合均匀,其中混合速度为2500rpm,混合温度80℃;(4)将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒,其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出,经过切粒机后得到复合材料母粒;(5)使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0028] 以下结合实施例中对本发明的特征和性能进行进一步的详细描述。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供了一种PGA增强的降解薄膜的制备方法：(1) 将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80℃下干燥4h；(2) 将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后80℃恒温加热3h；(3) 按配比聚乳酸100份、聚乙醇酸 (PGA) 10份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份、增塑剂柠檬酸和甘油10份放入高速混合机中混合均匀，其中混合速度为2500rpm，混合温度80℃；(4) 将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒，其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出，经过切粒机后得到复合材料母粒。(5) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例提供了一种PGA增强的降解薄膜的制备方法：(1) 将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80℃下干燥4h；(2) 将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后80℃恒温加热3h；(3) 按配比聚乳酸100份、聚乙醇酸 (PGA) 20份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份、增塑剂柠檬酸和甘油10份放入高速混合机中混合均匀，其中混合速度为2500rpm，混合温度80℃；(4) 将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒，其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出，经过切粒机后得到复合材料母粒。(5) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0033] 实施例3

[0034] 本实施例提供了一种PGA增强的降解薄膜的制备方法：(1) 将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80℃下干燥4h；(2) 将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后80℃恒温加热3h；(3) 按配比聚乳酸100份、聚乙醇酸 (PGA) 30份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份、增塑剂柠檬酸和甘油10份放入高速混合机中混合均匀，其中混合速度为2500rpm，混合温度80℃；(4) 将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒，其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出，经过切粒机后得到复合材料母粒。(5) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0035] 对比例1

[0036] 本实施例提供了一种降解薄膜的制备方法：(1) 将聚乳酸、淀粉在80℃下干燥4h；(2) 将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后80℃恒温加热3h；(3) 按配比聚乳酸100份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份、增塑剂柠檬酸和甘油10份放入高速混合机中混合均匀，其中混合速度为2500rpm，混合温度80℃；(4) 将上述混合料放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒，其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出，经过切粒机后得到复合材料母粒。(5) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0037] 对比例2

[0038] 本实施例提供了一种降解薄膜的制备方法：(1) 将聚乳酸、聚乙醇酸、淀粉在80℃下干燥4h；(2) 将柠檬酸和甘油按照1:1的比例混合均匀后80℃恒温加热3h；(3) 按配比聚乳酸100份、聚乙醇酸 (PGA) 20份、淀粉25份、扩链剂2-咪唑烷酮0.5份、增塑剂柠檬酸和甘油10份放入双螺杆挤出机中挤出并使用造粒机造粒，其中温度为220℃下以150rpm的速度挤出，经过切粒机后得到复合材料母粒。(4) 使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型。

[0039] 实验例1

[0040] 实验方法：将实施例1-3和对比例1-2制得的复合材料母粒按照ISO527/1-1993标准制成标准的力学样条，进行力学测试，其测试结果见表1。

[0041] 表1降解材料的力学性能

[0042]

| 机械性能对比 | 拉伸强度 (MPa) | 断裂伸长率 (%) |
|--------|------------|-----------|
| 实施例1 | 57±3 | 15±0.6 |

| | | |
|------|------|--------|
| 实施例2 | 70±3 | 20±0.5 |
| 实施例3 | 61±2 | 18±0.5 |
| 对比例1 | 45±2 | 8±0.4 |
| 对比例2 | 47±3 | 9±0.6 |

[0043] 由表1数据可知,相比于对比例1,实施例1-3提供的复合材料母粒的拉伸强度及断裂伸长率均显著的提高了。对比例1中未添加PGA,而实施例1-3均添加了不同份数的PGA。少量PGA的加入便可以提高降解薄膜的力学性能,PGA添加量的增加,降解薄膜的力学性能也在提升,在20份的添加量时拥有最好的力学性能。但继续增加PGA的添加量复合材料的力学性能不升反降,原因在于上述配方下的扩链剂及增塑剂的使用并不能有效的改善所添加量的PGA,从而使部分的PGA没有经过改性直接与PLA共混,因为其相容性较差的原因,使降解材料的力学性能下降。相比于对比例2,实施例1-3提供的复合材料母粒拥有更好的拉伸强度及断裂伸长率。对比例2中所提供的制备方法相比于实施例1-3,缺少了将原料混合均匀的过程,从而使得扩链剂,增塑剂及聚乙醇酸(PGA)在复合材料中的分布不均匀,并且伴随团聚的现象,从而即使添加了聚乙醇酸,复合材料的机械性能并没有被改善。对比例1-2相比于实施例1-3的拉伸强度更低,断裂伸长率也更差。上述结果表明,采用本发明实施例提供的原料的配比及制备方法所制得的PGA增强的降解薄膜具有优异的机械性能。

[0044] 实验例2

[0045] 实验方法:将实施例1-3和对比例1-2材料母粒使用吹塑机制得的薄膜,采用水蒸气透过测试仪,按GB/T 1037—1988测试水气阻隔性能,其结果见表2。

[0046] 表2薄膜的水蒸气阻隔性能

| 样品 | 膜厚/ μm | 水蒸气透过率/ $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot 24\text{h})^{-1}$ | 水蒸气透过系数/ $\times 10^{-15}\text{g}\cdot\text{cm}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$ |
|------|-------------------|--|--|
| 实施例1 | 50±5 | 136±4 | 7.78±0.3 |
| 实施例2 | 50±5 | 94±3 | 5.37±0.2 |
| 实施例3 | 50±5 | 100±4 | 5.71±0.4 |
| 对比例1 | 50±5 | 625±15 | 36.40±3 |
| 对比例2 | 50±5 | 125±5 | 7.14±0.4 |

[0048] 由表2数据可知,相比于对比例1,实施例1-3提供的复合材料母粒的水蒸气阻隔性能显著提升了。实施例2相比于对比例1,20份PGA的添加量便可以使其水汽阻隔性能提高近6倍。在本发明的配方下,对比实施例2和实施例3可以发现继续增加PGA的添加量并不能显著的增加薄膜的水蒸气阻隔性能。实施例2和对比例2相比可以发现,在原料及配比相同的情况下,实施例2拥有更好的阻隔性能,对比两个的加工过程发现本发明的制备方法在加入双螺杆挤出机前有一个预混合的过程,此过程使原材料混合的更加均匀,并且减少了PGA及其他助剂发生团聚的情况,进而使PGA在复合材料中的分布更加的均匀,从而使材料的阻隔性能进一步提高。上述结果表明采用本发明的配方及制备方法所制得的降解薄膜具有优异的阻隔性能。

[0049] 根据以上实施例可以看出,采用本发明提供的配方及其制备方法制得的降解薄膜具有优异的机械性能、降解性能及阻隔性能。并且该制备方法操作简单高效,原料的利用率高。

[0050] 本发明未尽事宜为公知技术。上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。