



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116478495 B

(45) 授权公告日 2023.09.15

(21) 申请号 202310435500.7	C08L 67/04 (2006.01)
(22) 申请日 2023.04.21	C08L 5/04 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08L 5/00 (2006.01)
申请公布号 CN 116478495 A	C08L 91/06 (2006.01)
(43) 申请公布日 2023.07.25	C08L 89/00 (2006.01)
(73) 专利权人 广东丙辛新材料有限公司	(56) 对比文件
地址 511466 广东省广州市南沙区珠江街	CN 115386160 A, 2022.11.25
下横沥大桥南侧桥脚自编之一A1	CN 104947320 A, 2015.09.30
(72) 发明人 陈丽 周其芝 刘丽芳 潘思睿	CN 108841352 A, 2018.11.20
(74) 专利代理机构 深圳维启专利代理有限公司	CN 114634769 A, 2022.06.17
44827	KR 101013453 B1, 2011.02.14
专利代理师 魏坤宇	审查员 王连成
(51) Int. Cl.	
C08L 51/06 (2006.01)	
C08L 23/06 (2006.01)	

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种易生物降解的聚乙烯及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及领域,具体公开了一种易生物降解的聚乙烯材料及制备方法。易生物降解的聚乙烯材料的原料包括:线性低密度聚乙烯、聚乙烯蜡、超高分子量聚乙烯、盐藻糖蜂蜡复合物、微晶纤维素、聚乙二醇、聚乳酸。制备方法包括以下步骤,S1、将聚乙烯蜡和盐藻糖蜂蜡复合物混合,制得蜡组分;S2、将线性低密度聚乙烯、聚乙二醇、聚乳酸加热至融化,进行混合,得到聚合物组分;S3、将蜡组分和融熔聚合物组分混合,最后加入微晶纤维素,挤压冷却即得。本申请制得的聚乙烯材料具有力学性能好,生物降解速度快的特点,使用本申请中制得的聚乙烯材料大大降低了由于废弃聚乙烯降解速度缓慢给自然环境添加的负担。

1. 一种易生物降解的聚乙烯材料,其特征在于,原料包括以重量份计的:160-240份线性低密度聚乙烯、20-50份聚乙烯蜡、5-15份超高分子量聚乙烯、30-70份盐藻糖蜂蜡复合物、10-20份微晶纤维素、5-25份聚乙二醇、30-150份聚乳酸;所述盐藻糖蜂蜡复合物的原料包括以重量份计的,5-20份海藻酸、20-50份盐藻糖、15-35份蜂蜡、5-30份海藻胶原、3-15份丝素蛋白。

2. 根据权利要求1中所述的一种易生物降解的聚乙烯材料,其特征在于:将所述线性低密度聚乙烯替换为经过马来酸酐接枝的改性低密度线性聚乙烯。

3. 根据权利要求1中所述的一种易生物降解的聚乙烯材料,其特征在于:将所述聚乙烯蜡替换为密度为 $950-1000\text{kg/m}^3$ 的氧化聚乙烯蜡。

4. 根据权利要求1中所述的一种易生物降解的聚乙烯材料,其特征在于:原料还包括50-90重量份的松香甘油树脂。

5. 根据权利要求1中所述的一种易生物降解的聚乙烯材料,其特征在于:所述超高分子量聚乙烯的分子量为150万以上,密度在 $950-1000\text{ kg/m}^3$ 之间。

6. 根据权利要求1中所述的一种易生物降解的聚乙烯材料,其特征在于:所述盐藻糖蜂蜡复合物的制备方法为,首先将蜂蜡加热至熔融,浓缩20-40min,然后将海藻酸和盐藻糖加入蜂蜡中搅拌均匀,最后降温至40-50度时加入海藻胶原和丝素蛋白,搅拌均匀即得。

7. 如权利要求1中所述的一种易生物降解的聚乙烯材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将聚乙烯蜡和盐藻糖蜂蜡复合物混合,制得蜡组分;

S2、将线性低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚乙二醇、聚乳酸加热至融化,进行混合,得到聚合物组分;

S3、将蜡组分和融熔聚合物组分混合,最后加入微晶纤维素,挤压冷却即得。

一种易生物降解的聚乙烯及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及可降解塑料领域,更具体地说,它涉及一种易生物降解的聚乙烯及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯由乙烯单体或者乙烯单体和少量 α -烯烃经过聚合得到的一类热塑性树脂,具有优良的化学稳定性、电绝缘性和耐低温性能,被广泛应用于薄膜、容器、包装材料、电线电缆和日常用品的生产制作中虽然聚乙烯制品极大的方便了我们的日常生活,但是聚乙烯的自然降解非常缓慢,使得每年不断产生大量废弃聚乙烯制品,对环境产生了较大的危害;相关技术中,目前通常将全降解聚合物,如淀粉、胶原和蛋白质等天然高分子添加至聚乙烯材料中以加快聚乙烯的废弃量;该生物降解聚乙烯材料虽然具有无毒、生产过程污染轻和生物相容性好等优点,但只是其中的有机物质降解聚乙烯的最终降解速度并没有明显的提升,并且与其它聚乙烯材料相比还有力学性能较差的缺陷。另一种技术方案是制备可光催化降解的聚乙烯材料,降解速度还是较为缓慢,需要添加引发剂并且只有日间晴天才有足够的自然光可以利用,对于使用场景具有较多的要求,使得此类易降解聚乙烯的推广受到了限制。因此,目前研究一种力学性能较强、可以提升聚乙烯降解速度的聚乙烯材料具有非常重要的意义。

发明内容

[0003] 为了研制力学性能较强、可以提升聚乙烯降解速度的聚乙烯材料,本申请提供一种易生物降解的聚乙烯及其制备方法。

[0004] 本申请提供了一种易生物降解的聚乙烯及其制备方法,采用如下的技术方案:

[0005] 第一方面,本申请提供一种易生物降解的聚乙烯,采用如下的技术方案:

[0006] 一种易生物降解的聚乙烯,原料包括以重量份计的:160-240份线性低密度聚乙烯、20-50份聚乙烯蜡、5-15份超高分子量聚乙烯、30-70份盐藻糖蜂蜡复合物、10-20份微晶纤维素、5-25份聚乙二醇、30-150份聚乳酸。

[0007] 通过采用上述技术方案,生物可降解高分子大多含有丰富的羟基、羧基等活性基团,本申请采用适合可吞食塑料的幼虫和可降解聚乙烯的海洋真菌生长发育的活性盐藻糖蜂蜡复合物,使得聚乙烯材料可以为生活体提供营养物质成为食物或培养基,更适合各种微生物与可吞食聚乙烯的幼虫生存,从而加快其降解速度;采用低密度线性聚乙烯和超高分子结合。

[0008] 优选的,所述盐藻糖蜂蜡复合物的原料包括以重量份计的,5-20份海藻酸、20-50份

[0009] 盐藻糖、15-35份蜂蜡、5-30份海藻胶原、3-15份丝素蛋白。

[0010] 通过采用上述技术方案,盐藻糖可以作为海洋真菌等可降解聚乙烯的微生物的营养物质,添加蜂蜡后的聚乙烯材料更容易被幼虫吞噬,快速降解,海藻胶原和丝素蛋白在聚

乙烯材料高温固化后变形生成共价键连接聚乙烯材料的内部结构,可以显著增强其抗拉强度等性能。

[0011] 优选的,所述线性低密度聚乙烯为经过马来酸酐接枝的改性聚乙烯。

[0012] 通过采用上述技术方案,由于马来酸酐接枝聚乙烯接入羟基等活性基团,提升了聚乙烯材料反应活性,从而更容易被微生物或幼虫降解。

[0013] 优选的,所述聚乙烯蜡是密度为950-1000kg/m³的氧化聚乙烯蜡。

[0014] 通过采用上述技术方案,氧化聚乙烯具有更高的密度,可以使材料达到抗变形、抗收缩、防刮伤和耐磨损等力学性能的提升。

[0015] 优选的,原料还包括50-90重量份的松香甘油树脂。

[0016] 通过采用上述技术方案,松香甘油树脂中含有较多的活性基团,生物可降解高分子大多含有丰富的羟基、羧基等活性基团,采用松香甘油树脂后可增加聚乙烯材料整体活性,使得其易快速降解。

[0017] 优选的,所述超高分子量聚乙烯的分子量为分子量150万以上,密度在950-1000kg/m³之间。

[0018] 第二方面,本申请提供一种易生物降解的聚乙烯的制备方法,采用如下的技术方案:

[0019] 一种易生物降解的聚乙烯材料的制备方法,包括如下步骤:

[0020] S1、将聚乙烯蜡和盐藻糖蜂蜡复合物混合,制得蜡组分;

[0021] S2、将线性低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚乙二醇、聚乳酸加热至融化,进行混合,得到聚合物组分;

[0022] S3、将蜡组分和熔融聚合物组分混合,最后加入微晶纤维素,挤压冷却即得。

[0023] 优选的,所述盐藻糖蜂蜡复合物的制备方法为,首先将蜂蜡加热至熔融,浓缩20-40min,然后将海藻酸和盐藻糖加入蜂蜡中搅拌均匀,最后降温至40-50度时加入海藻胶原和丝素蛋白,搅拌均匀即得。

[0024] 综上所述,本申请具有以下有益效果:

[0025] 1、由于本申请采用适合蜡蛾和海洋真菌生长发育的盐藻糖蜂蜡复合物,在生物降解的过程中,可以通过促进微生物和吞噬聚乙烯幼虫的生长繁殖,从而进一步加快聚乙烯材料的降解速度;

[0026] 2、本申请中优选采用,添加多活性基团的松香甘油树脂,增加聚乙烯材料的内部作用力,使得聚乙烯材料的力学性能,并且由于松香甘油树脂的添加,可以进一步加快生物降解速度。

具体实施方式

[0027] 以下实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行,以下实施例中所用原料除特殊说明外均可来源于普通市售。

[0028] 本申请中使用的氧化聚乙烯蜡是东莞山一塑化有限公司生产的型号为WL-96的氧化聚乙烯蜡;

[0029] 本申请中使用的超高分子量聚乙烯为日本三井品牌的UHMWPE超高分子量聚乙烯;

[0030] 本申请中使用的马来酸酐改性聚乙烯为煜城(鸿基)塑化东莞有限公司生产的OE

型号改性聚乙烯。

[0031] 盐藻糖蜂蜡复合物的制备例

[0032] 制备例1

[0033] 盐藻糖蜂蜡复合物的原料包括,5kg海藻酸、20kg盐藻糖、15kg蜂蜡、5kg海藻胶原、3kg丝素蛋白;盐藻糖蜂蜡复合物的制备方法为,首先将蜂蜡加热至熔融,浓缩20min,然后将海藻酸和盐藻糖加入蜂蜡中搅拌均匀,最后降温至40度时加入海藻胶原和丝素蛋白,搅拌均匀即得。

[0034] 制备例2

[0035] 盐藻糖蜂蜡复合物的原料包括,12kg海藻酸、35kg盐藻糖、25kg蜂蜡、17.5kg海藻胶原、9kg丝素蛋白;盐藻糖蜂蜡复合物的制备方法为,首先将蜂蜡加热至熔融,浓缩30min,然后将海藻酸和盐藻糖加入蜂蜡中搅拌均匀,最后降温至45度时加入海藻胶原和丝素蛋白,搅拌均匀即得。

[0036] 制备例3

[0037] 盐藻糖蜂蜡复合物的原料包括以重量份计的,20kg海藻酸、50kg盐藻糖、35kg蜂蜡、30kg海藻胶原、15kg丝素蛋白。

[0038] 盐藻糖蜂蜡复合物的制备方法为,首先将蜂蜡加热至熔融,浓缩40min,然后将海藻酸和盐藻糖加入蜂蜡中搅拌均匀,最后降温至50度时加入海藻胶原和丝素蛋白,搅拌均匀即得。

[0039] 制备例4

[0040] 按照制备例1的方法进行,其不同之处在于,原料未添加海藻胶原和丝素蛋白。

[0041] 对比制备例1

[0042] 按照制备例1的方法进行,其不同之处在于,原料中未添加盐藻糖。

[0043] 实施例

[0044] 实施例1

[0045] 一种易生物降解的聚乙烯材料的制备方法,包括如下步骤:

[0046] S1、将20kg聚乙烯蜡和30kg盐藻糖蜂蜡复合物混合,制得蜡组分;

[0047] S2、将160kg线性低密度聚乙烯、5kg超高分子量聚乙烯、5kg聚乙二醇、30kg聚乳酸加热至融化,进行混合,得到聚合物组分;

[0048] S3、将蜡组分和融熔聚合物组分混合,最后加入10kg微晶纤维素,挤压冷却即得。

[0049] 实施例2

[0050] 一种易生物降解的聚乙烯材料的制备方法,包括如下步骤:

[0051] S1、将35kg聚乙烯蜡和50kg盐藻糖蜂蜡复合物混合,制得蜡组分;

[0052] S2、将200kg线性低密度聚乙烯、10kg超高分子量聚乙烯、15kg聚乙二醇、90kg聚乳酸加热至融化,进行混合,得到聚合物组分;

[0053] S3、将蜡组分和融熔聚合物组分混合,最后加入15kg微晶纤维素,挤压冷却即得。

[0054] 实施例3

[0055] 一种易生物降解的聚乙烯材料的制备方法,包括如下步骤:

[0056] S1、将50kg聚乙烯蜡和70kg盐藻糖蜂蜡复合物混合,制得蜡组分;

[0057] S2、将240kg线性低密度聚乙烯、15kg超高分子量聚乙烯、25kg聚乙二醇、150kg聚

乳酸加热至融化,进行混合,得到聚合物组分;

[0058] S3、将蜡组分和融熔聚合物组分混合,最后加入微晶纤维素,挤压冷却即得。

[0059] 实施例4

[0060] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,将原料中制备例1中制得的复合物等量替换为制备例4中制得的复合物。

[0061] 实施例5

[0062] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,将原料中的低密度线性聚乙烯等量替换为接枝马来酸酐的改性低密度线性聚乙烯。

[0063] 实施例6

[0064] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,将原料中的聚乙烯蜡等量替换为密度为1000kg/m³的氧化聚乙烯蜡。

[0065] 实施例7

[0066] 按照实施例5的方法进行,其不同之处在于,将原料中聚乙烯蜡等量替换为密度为950kg/m³的氧化聚乙烯蜡。

[0067] 实施例8

[0068] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于原料还包括50kg松香甘油树脂。

[0069] 实施例9

[0070] 按照实施例7的方法进行,其不同之处在于原料还包括90kg的松香甘油树脂。

[0071] 对比例

[0072] 对比例1

[0073] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,原料中未添加盐藻糖蜂蜡复合物。

[0074] 对比例2

[0075] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,原料中未添加聚乙烯蜡。

[0076] 对比例3

[0077] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,原料中未添加超高分子聚乙烯。

[0078] 对比例4

[0079] 按照实施例1的方法进行,其不同之处在于,原料中未添加微晶纤维素。

[0080] 对比例5

[0081] 按照对比例4的方法进行,其不同之处在于,原料中还未添加超高分子聚乙烯。

[0082] 性能检测试验

[0083] 1. 聚乙烯材料力学性能检测

[0084] 2. 聚乙烯材料生物降解速度

[0085] 检测方法

[0086] 1. 聚乙烯材料力学性能检测:本申请中制得的聚乙烯材料抗拉强度按照GB/T 1040《塑料拉伸试验方法》进行检测对各实施例和对比例制得的聚乙烯材料进行检测;按照JB/T 4278.19-2011的绝缘耐刮磨性能测试设置刮刀速度,记录本申请中塑料试片的刮破时间,检测结果见表1;

[0087] 2. 聚乙烯材料生物降解速度:将各实施例和对比例中制得的聚乙烯材料进行海洋真菌生物降解测试和蜡蛾幼虫生物降解测试,将本申请中制得的聚乙烯材料制备成厚1mm,

面积为100mm*100mm的聚乙烯材料试片,分别放入含有海洋真菌的500g深海淤泥实验皿和含有100条蜡蛾幼虫的实验皿中,记录含有各类海洋真菌的500g活性深海淤泥实验皿和含有100条蜡蛾幼虫的实验皿的降解率检测结果,分别见表2、表3。

[0088] 表1

检测项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
抗拉强度/ N/mm ²	1.46	1.50	1.51	1.36	1.53	1.54	1.58
刮破时间	30s	32s	33s	24s	33s	34s	36s
检测项目	实施例 8	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	-
抗拉强度/ N/mm ²	1.49	1.50	1.49	1.31	1.29	1.13	-
刮破时间	31s	32s	32s	22s	20s	19s	-

[0090] 表2

检测项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
7d 降解率/%	54	55	56	49	57	58	58
15d 降解率/%	85	87	87	80	89	90	91
全降解率/%	95	96	98	92	96	96	97
检测项目	实施例 8	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	
7d 降解率/%	59	41	51	51	52	53	-
15d 降解率/%	93	67	82	80	82	84	
全降解率/%	98	71	85	92	94	93	

[0091] 表3

检测项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
1d 降解率/%	79	73	72	68	76	77	79
7d 降解率/%	89	90	91	86	92	92	93
60d 降解率/%	94	96	95	95	97	96	97

[0092]

检测项目	实施例 8	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	-
[0093] 1d 降解率/%	82	36	45	58	55	56	-
7d 降解率/%	96	44	54	74	71	72	
60d 降解率/%	99	53	66	93	92	91	

[0094] 结合实施例1和实施例4的性能检测结果可以看出,将原料中制备例1中制得的盐藻糖蜂蜡复合物等量替换为制备例4中制得的盐藻糖蜂蜡复合物时,当丝素蛋白高温变性时可形成作用力较强的共价键,对材料的定型和强韧性有积极作用,因此未添加丝素蛋白和海藻胶原时塑料材料的抗拉强度会受到影响,力学性能降低。

[0095] 结合实施例1和实施例5的性能检测结果可以看出,将原料中的低密度线性聚乙烯等量替换为接枝马来酸酐的改性低密度线性聚乙烯,接枝后聚乙烯的活性基团增加,更容易被海洋真菌和其他种类微生物降解,降解速度加快,并且60d全降解率增加,力学性能中抗拉强度略增加。

[0096] 结合实施例1和实施例6的性能检测结果可以看出,将原料中的聚乙烯蜡等量替换为氧化聚乙烯蜡时,抗拉强度更佳,力学性能更好;结合实施例1和实施例7的性能检测结果可以看出,接枝马来酸酐的聚乙烯配合氧化聚乙烯蜡时,含氧基团之间具有更好的结合性,对于力学性能的提升具有协同作用,抗拉强度显著提升。

[0097] 结合实施例1和实施例8的性能检测结果可以看出,松香甘油树脂具有许多活性基团,在增加聚乙烯材料加工性能的同时,使得聚乙烯材料的降解速度加快,全降解率增加。

[0098] 结合实施例1和对比例1的性能检测结果可以看出,原料中未添加盐藻糖蜂蜡复合物时,降解塑料的海洋真菌以及可大量食用塑料的蜡蛾等幼虫对于塑料的消化速度下降,且海洋真菌和幼虫的生存状态变差,降解速度显著降低,60d全降解率降低;结合实施例1和对比例2的性能检测结果可以看出,生物降解过程中幼虫对于掺加氧化聚乙烯蜡的塑料食用速度更快,其降解速度也加快,在原料中未添加聚乙烯蜡时,可大量食用塑料的幼虫消化速度也有所降低。

[0099] 结合实施例1和对比例3的性能检测结果可以看出,原料中未添加微晶纤维素时力学性能会受到较大的影响,耐刮性能下降,抗拉强度也略下降;结合实施例1和对比例4的性能检测结果可以看出,原料中未添加超高分子聚乙烯时抗拉强度下降,耐刮擦性能也有所降低;结合实施例1和对比例5的性能检测结果可以看出,力学性能出现了更明显的下降。

[0100] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。