



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113214612 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 30

(21) 申请号 202110397014.1
 (22) 申请日 2021.04.13
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113214612 A
 (43) 申请公布日 2021.08.06
 (73) 专利权人 中北大学
 地址 030051 山西省太原市尖草坪区学院
 路3号
 (72) 发明人 李迎春 李枝茂 董星 蒋天祥
 陶蓓 杨玉婷 王文生
 (74) 专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通
 合伙) 14100
 专利代理师 朱源 杨文艳
 (51) Int. Cl.
 C08L 67/02 (2006.01)
 C08K 5/098 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 112280014 A, 2021.01.29
 CN 112280013 A, 2021.01.29
 CN 107629254 A, 2018.01.26

CN 103525061 A, 2014.01.22
 CN 106928908 A, 2017.07.07
 CN 103554888 A, 2014.02.05
 CN 111704790 A, 2020.09.25
 CN 107189705 A, 2017.09.22
 CN 103524942 A, 2014.01.22
 KR 20200098065 A, 2020.08.20
 EP 2857432 A1, 2015.04.08
 李鑫等. 热塑性可生物降解PBSeT共聚酯的
 合成及性能研究.《中国塑料》.2019, (第04期),
 Ali, Iftikhar et al..Biosynthesis and
 Characterization of Poly3-hydroxyalkanote
 (PHA) from Newly Isolated Bacterium
 Bacillus sp AZR-1.《IRANIAN JOURNAL OF
 SCIENCE AND TECHNOLOGY TRANSACTION A-
 SCIENCE》.2018, 第42卷 (第A2期), 第371-378页.
 (续)

审查员 肖文霞

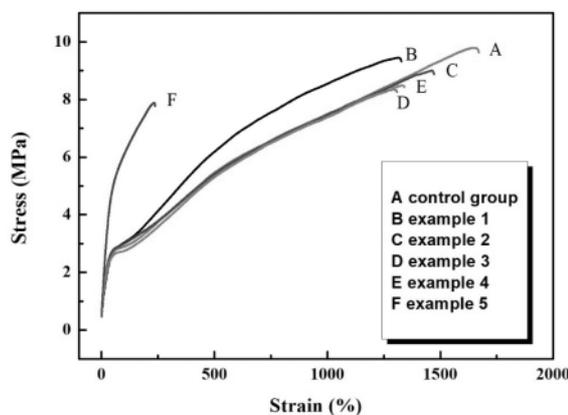
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称
 一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可
 降解材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种
 PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料
 及其制备方法;所述PBSeT/Zinc gluconate耐穿
 刺生物可降解材料由以下重量份配比的原料制
 备而成:PBSeT 90~100份,Zinc gluconate0~10
 份;制备方法包括将合成的PBSeT在鼓风干燥箱
 中干燥12h后,再将PBSeT和Zinc gluconate进行
 熔融共混,得到PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生
 物可降解材料;本发明提供的共混条件下制备的
 PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料耐穿刺
 性能比单一的PBSeT生物可降解材料耐穿刺性能
 提高25%以上。本发明的制备方法可改善PBSeT生

物可降解材料的耐穿刺性能,具有一定的市场价值。



CN 113214612 B

[接上页]

(56) 对比文件

Li, Zhimao et al..Effects of the species of crosslinking reagents on the structures and properties of biodegradable poly (butanediolsebacate - butanediol terephthalate) copolyester. 《JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE》.2022,第1-12页.

Li, Zhimao et al..Synthesis, characterization and properties of poly (butanediol sebacate-butane diol terephthalate) (PBSeT) copolyesters using glycerol as cross-linking agent. 《MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS》.2021,第28卷第1-9页.

1.一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料的制备方法,其特征在于,采用熔融共混法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后称取46g,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和140~170℃;当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20 rad/min,随后将称好的PBSeT加入其中,之后将转速调整为50~60 rad/min,将4g Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束;

所述PBSeT采用如下方法制备:通过分步酯化法,称取癸二酸713g、1,4-丁二醇894.6g、对苯二甲酸390.59g,丙三醇5.52g,在不加催化剂的条件下且温度为150℃进行第一步酯化,酯化1.5h后,升高温度达至220℃时,加入催化剂钛酸四丁酯6g进行第二步酯化,当产生的水与理论上水的质量相当时开始缩聚,加入催化剂钛酸四丁酯3g且升温到230℃时进行缩聚,缩聚6h后,当发现设备上扭矩不发生变化时,缩聚完成,得到PBSeT。

一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于人们越来越意识到保护环境的重要性,因此正在有效地开发可降解塑料,包括可光降解塑料、可水降解塑料、可生物降解塑料和可光生物降解塑料。其中包括生物降解塑料,例如聚丁二酸丁二酯(PBS),聚乳酸(PLA),聚(羟基链烷酸酯)(PHA),聚(己二酸丁二酯-对苯二甲酸对苯二甲酸酯)(PBAT)和聚(癸二酸癸二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBSeT)被认为是更潜在的材料发展方向。然而,对这些产品具有低成本和高性能的需求,包括高熔点,良好的抗穿刺性和阻隔性能,限制了可生物降解材料的普遍应用。

[0003] 耐穿刺材料是不同领域中最普遍使用的材料。除用于个人防护外,耐穿刺产品还可以用于服装纺织品,家用纺织品,工业纺织品和塑料包装行业。据统计,塑料薄膜消耗量的2/3用作包装材料,而农用塑料薄膜约占30%,这使得开发抗穿刺塑料产品必不可少。根据材料的类型和用途,抗穿刺材料可分为柔性,半柔性,刚性和耐液体刺的材料。陶瓷和金属板是常用的刚性抗刺穿材料。它们具有出色的抗穿刺性,但重量大,限制了使用者的活动能力。相比之下,诸如高密度聚乙烯,芳纶混合物织物和特制复合材料之类的柔性或半柔性防刺材料具有良好的防刺性能,并且重量轻且具有柔韧性。改性后的PBSeT则属于这类柔性抗穿刺材料。

[0004] 根据材料穿刺性的机理可知,想提高材料的耐穿刺性,可以通过共混、增加结晶度、增加分子间相互作用力等方式来改善材料的耐穿刺性能。葡萄糖酸锌为人体补锌的一种常用物质,在常温下为白色结晶或颗粒性粉末。根据其分子结构可知,它的氢键供体为数为10,受体数为14;而PBSeT其中一定数量的羟基,可以与葡萄糖酸锌形成氢键,提高分子间作用力,从而增加材料的耐穿刺性能。

发明内容

[0005] 本发明为了提高耐穿刺材料耐穿刺性能,提供一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案为:一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料由以下重量份配比的原料制备而成:PBSeT(聚癸二酸癸二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)90~100份,Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)0~10份。

[0007] 葡萄糖酸锌为人体补锌的一种常用物质,在常温下为白色结晶或颗粒性粉末。根据其分子结构可知,它的氢键供体为数为10,受体数为14;而PBSeT其中一定数量的羟基,可以与葡萄糖酸锌形成氢键,提高分子间作用力,从而增加材料的耐穿刺性能。

[0008] 优选的,所述PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料,由以下重量份配比

的原料制备而成:PBSeT 92份,Zinc gluconate8份。

[0009] 实验结果表明,本申请提供的共混条件下质量比为8/92的Zinc gluconate/PBSeT生物可降解材料耐穿刺性能比单一的PBSeT生物可降解材料耐穿刺性能提高了25.3%。本发明的制备方法可改善PBSeT生物可降解材料的耐穿刺性能,具有一定市场价值。

[0010] 进一步的,所述PBSeT采用如下方法制备:通过分步酯化法,称取癸二酸713g、1,4-丁二醇894.6g、对苯二甲酸390.59g,丙三醇5.52g,在不加催化剂的条件下且温度为150℃进行第一步酯化,酯化1.5h后,升高温度达至220℃时,加入催化剂钛酸四丁酯6g进行第二步酯化,当产生的水与理论上水的质量相当时开始缩聚,加入催化剂钛酸四丁酯3g且升温到230℃时进行缩聚,缩聚6h后,当发现设备上扭矩不发生变化时,缩聚完成,得到PBSeT。

[0011] 进一步的,所述PBSeT的重均分子量为40191。

[0012] 进一步的,所述PBSeT的多分散性为1.03。

[0013] 进一步的,所述PBSeT的粘度为1.24dL/g。

[0014] 另外,本发明还提供一种PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料的制备方法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后,再将PBSeT和Zinc gluconate进行熔融共混,得到 PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料。

[0015] 通过上述步骤,通过将PBSeT材料与Zinc gluconate进行熔融共混,分子间氢键增多,作用力增大,使得材料的耐穿刺性能得到了改善。

[0016] 进一步的,所使用的熔融共混反应设备为转矩流变仪,其前中后板的温度为120~130℃、140~170℃和140~170℃;当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将PBSeT加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束。

[0017] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:

[0018] 本发明提供的共混条件下制备的PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料耐穿刺性能比单一的 PBSeT生物可降解材料耐穿刺性能提高25%以上。本发明的制备方法可改善PBSeT生物可降解材料的耐穿刺性能,具有一定的市场价值。

附图说明

[0019] 图1为PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料的共混路线示意图。

[0020] 图2为PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料对照样品及实施例的拉伸检测结果。

具体实施方式

[0021] 以下结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0022] 实施例1

[0023] 采用熔融共混法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后称取49g,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和140~170℃。当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将称好的PBSeT加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将1g Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束实验。

[0024] 实施例2

[0025] 采用熔融共混法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后称取48g,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和140~170℃。当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将称好的PBSeT加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将2g Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束实验。

[0026] 实施例3

[0027] 采用熔融共混法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后称取47g,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和140~170℃。当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将称好的PBSeT加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将3g Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束实验。

[0028] 实施例4

[0029] 采用熔融共混法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后称取46g,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和140~170℃。当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将称好的PBSeT加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将4g Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束实验。

[0030] 实施例5

[0031] 采用熔融共混法,将合成的PBSeT在鼓风干燥箱中干燥12h后称取45g,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和140~170℃。当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将称好的PBSeT加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将5g Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束实验。

[0032] 检测结果:

[0033] 分别检测了实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5制得的PBSeT/Zinc gluconate 耐穿刺生物可降解材料的抗穿刺强度。其中,采用《GB/T 10004-2008包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》中穿刺强度的测试方法,测试样品的直径为30mm,平均厚度为0.55mm。测试样是用平板硫化机先热压,后冷压成型且经裁剪规格为直径为30mm的板片,测试温度为25℃。取三个实验5个数据平均值为该样品的抗穿刺强度,测试结果如表1所示。

[0034] 通过表1可以看出,由实施例1至实施例5可以得出:本发明提供的PBSeT/Zinc gluconate 耐穿刺生物可降解材料,随着Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)质量份数的增加,PBSeT/Zinc gluconate 生物可降解材料的抗穿刺强度先增加,后下降。在不添加Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的情况下,PBSeT生物可降解材料(即对照组)的抗穿刺强度为4.34N。在添加2份Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料的抗穿刺强度上升为4.39N。在添加4份Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料的抗穿刺强度却下降为4.54N。在添加6份Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的情况下,PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料的抗穿刺强度为4.70N。在添加8

份Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料的抗穿刺强度上升为5.44N。在添加10份Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的PBSeT/Zinc gluconate生物可降解材料的抗穿刺强度却下降为4.73N。

[0035] 表1:PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料实施例的抗穿刺强度检测结果

项目	对照组	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0036] 穿刺强度 (N)	4.34±0.10	4.39±0.07	4.54±0.06	4.70±0.04	5.44±0.03	4.73±0.09

[0037] 由上表1和图1可知,采用本发明所提供的共混方法,将合成PBSeT在鼓风干燥箱中干燥 12h后称取一定量,将转矩流变仪的前中后板温度分别设置为120~130℃,140~170℃和 140~170℃。当温度升高到指定温度时,将转子转速从0调整为10~20rad/min,随后将称好的PBSeT 加入其中。之后将转速调整为50~60rad/min,将一定量的Zinc gluconate加入反应设备中,熔融共混5~10min后结束实验,进而能够改善PBSeT生物可降解材料的耐穿刺性,且耐穿刺强度随着Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)含量的增加先升高后降低。

[0038] 实验结果表明,本申请提供的PBSeT/Zinc gluconate耐穿刺生物可降解材料,在添加8份Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的PBSeT生物可降解材料的抗穿刺强度比不添加Zinc gluconate(葡萄糖酸锌)的PBSeT生物可降解材料的抗穿刺强度提高了25.3%左右。

[0039] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。



图1

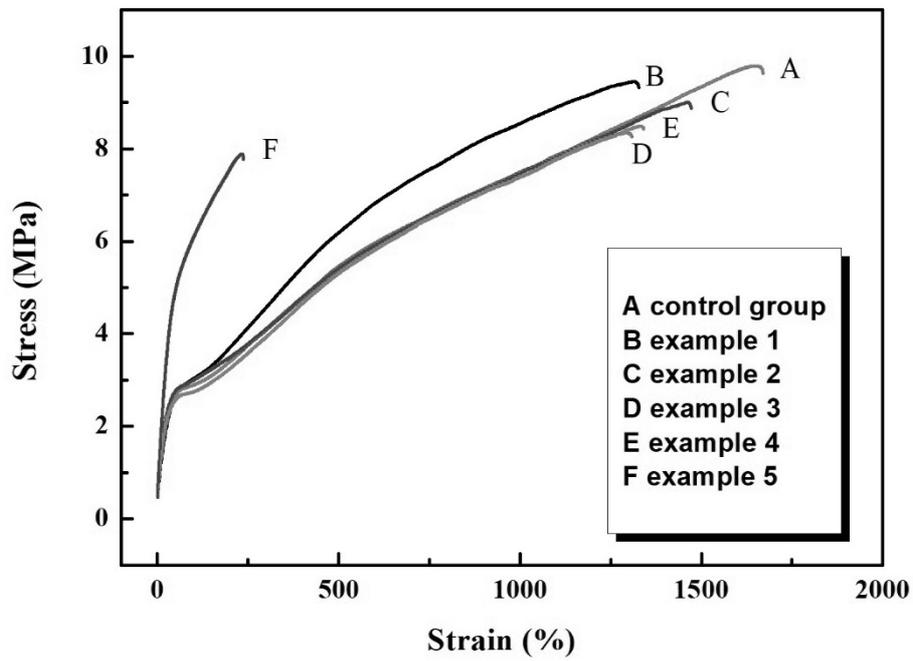


图2