



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116285238 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(21) 申请号 202310005731.4

C08K 5/1515 (2006.01)

(22) 申请日 2023.01.04

C08J 5/18 (2006.01)

(71) 申请人 中国神华煤制油化工有限公司

地址 100011 北京市东城区安德路16号神
华大厦C座

申请人 北京工商大学

(72) 发明人 温亮 蒋志魁 张彩丽 尹甜

冯申 张子建 崔云鹏 翁云宣

马志蕊 官民强

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理

有限公司 11728

专利代理师 张笑笑 陈悦军

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

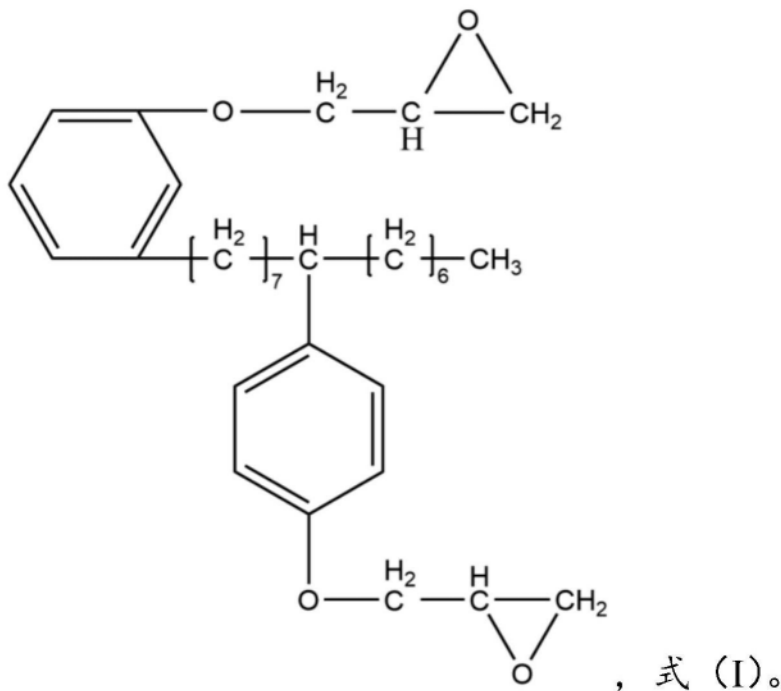
PBS/PGA复合材料、可生物降解的PBS/PGA复合膜及其制备方法

(57) 摘要

DSP1F224417XN本发明涉及高分子材料复合膜技术领域,尤其涉及一种PBS/PGA复合材料、可生物降解的PBS/PGA复合膜及其制备方法;可生物降解的PBS/PGA复合膜通过PBS/PGA复合材料挤出和吹塑加工制得,该PBS/PGA复合材料包括共混树脂和添加量为0-1.0份的环氧扩链剂。本发明能够提高共混材料的相容性,可制备出兼具高韧性、高阻隔性的PBS/PGA基复合膜。



1. 一种PBS/PGA复合材料,其特征在于,包括共混树脂和环氧扩链剂;
所述共混树脂,包括PBS树脂和PGA树脂;
以所述共混树脂的总重量为100份计,所述环氧扩链剂的添加量为0-1.0份,优选为0.3份-0.8份。
2. 根据权利要求1所述的PBS/PGA复合材料,其特征在于,以所述共混树脂的总重量计,所述共混树脂中,
PBS树脂的百分含量为50wt%-90wt%,
PGA树脂的百分含量为10wt%-50wt%。
3. 根据权利要求1所述的PBS/PGA复合材料,其特征在于,所述环氧扩链剂为NC-514,其化学结构如式(I)所示:



4. 一种可生物降解的PBS/PGA复合膜,其特征在于,所述复合膜通过如权利要求1-3中任一项所述的PBS/PGA复合材料加工制得。
5. 根据权利要求4所述的PBS/PGA复合膜,其特征在于,所述PBS/PGA复合膜的氧气透过率小于 $240\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 。
6. 根据权利要求4所述的PBS/PGA复合膜,其特征在于,所述PBS/PGA复合膜的水蒸气透过率小于 $140\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 。
7. 如权利要求4-6中任一项所述的可生物降解的PBS/PGA复合膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将所述的PBS/PGA复合材料加入挤出机中进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;再使用吹塑机将所得复合材料母粒进行吹塑,制成可生物降解的高阻隔PBS/PGA复合膜。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述挤出机为双螺杆挤出机。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述挤出机中从加料区到机头区的温度为 $200-215^\circ\text{C}$ 。
10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述吹塑的温度为 $170-190^\circ\text{C}$ 。

PBS/PGA复合材料、可生物降解的PBS/PGA复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料复合膜技术领域,尤其涉及一种PBS/PGA复合材料、可生物降解的PBS/PGA复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于公众对环境保护和潜在的能源危机的强烈关注,以生物质资源合成的聚合物替代传统石化资源合成的聚合物已成为全球趋势。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为一种新兴的生物基、生物可降解聚合物,在许多领域引起了人们的极大兴趣。PBS具有良好的柔韧性,可用作包装材料使用。但限制PBS在食品包装膜领域扩大使用的主要问题是其对氧气和水蒸气的阻隔性低,无法满足包装需求。

[0003] 聚乙醇酸(PGA)是一种绿色环保材料,在环境中可分解为乙醇酸,乙醇酸是一种天然代谢物,可直接被哺乳动物细胞吸收。PGA具有良好的机械强度和阻隔性能。PGA对氧气的阻隔性能是聚乳酸(PLA)的1000倍,是PET的100倍。通过在PBS中加入部分PGA可有效提高PBS复合膜的阻隔性能。

[0004] 然而,PBS和PGA两相相容性不好,PGA的加入会导致相分离。为了最大程度上减少相分离的发生,通常在共混材料中会添加扩链剂。扩链剂的加入可以提高两相共混材料的相界面结合力。此外,生物聚酯由于含有酯基,在熔融加工过程中容易发生水解和热降解,扩链剂的加入可有效解决由于水解和热降解引起的聚酯分子量降低的问题,起到扩链作用。聚酯由于含有端羧基和端羟基,常用扩链剂中含有的官能团包括环氧基、异氰酸酯、噁唑啉类等。由于环氧类化合物的高效扩链效果,经常被使用。

[0005] 在生物聚酯(如聚乳酸、聚对苯二甲酸-己二酸-丁二醇酯等)中,最常用的环氧扩链剂包括巴斯夫的ADR系列和山西化工研究院的KL-E系列。ADR和KLE均由苯乙烯和丙烯酸缩水甘油酯共聚而得,这两类单体均来自于石油资源,具有不可再生性。

[0006] 鉴于此,如何选择适合PBS/PGA复合体系的扩链剂来改善复合材料性能,就成为值得研究的课题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对现有PBS/PGA复合体系存在的问题,提供一种PBS/PGA复合材料、可生物降解的PBS/PGA复合膜及其制备方法,能够提高共混材料的相容性,可制备出兼具高韧性、高阻隔性的PBS/PGA基复合膜。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0009] 在第一个方面,提供一种PBS/PGA复合材料,包括共混树脂和环氧扩链剂;

[0010] 所述共混树脂,包括PBS树脂和PGA树脂;

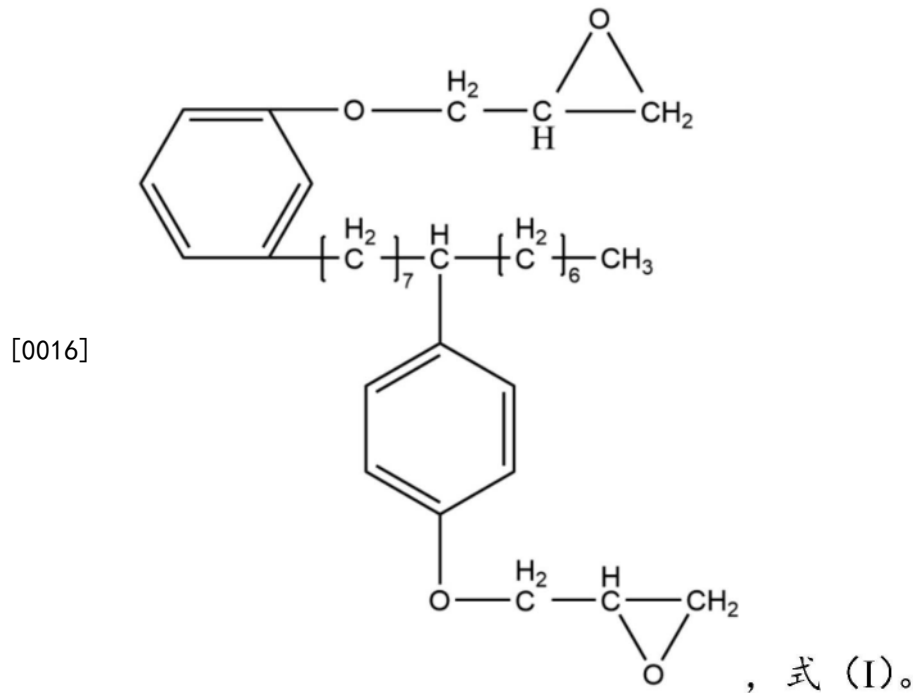
[0011] 以所述共混树脂的总重量为100份计,所述环氧扩链剂的添加量为0-1.0份,例如,0.01份、0.04份、0.1份、0.2份、0.4份、0.6份、0.8份,优选为0.3份-0.8份。

[0012] 根据本发明提供的PBS/PGA复合材料,一些实施方案中,以所述共混树脂的总重量计,所述共混树脂中,

[0013] PBS树脂的百分含量为50wt%-90wt%(例如,55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、80wt%、85wt%),

[0014] PGA树脂的百分含量为10wt%-50wt%(例如,15wt%、20wt%、30wt%、40wt%、45wt%)。

[0015] 一些实施方案中,所述环氧扩链剂为NC-514,其化学结构如式(I)所示:



[0017] 在第二个方面,提供一种可生物降解的PBS/PGA复合膜,所述复合膜通过如上所述的PBS/PGA复合材料加工制得。

[0018] 根据本发明提供的PBS/PGA复合膜,一些实施方案中,所述PBS/PGA复合膜的氧气透过率小于 $240\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$,例如, $200\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 、 $150\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 、 $100\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 、 $50\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 、 $20\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 。

[0019] 所述PBS/PGA复合膜的水蒸气透过率小于 $140\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$,例如, $100\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 、 $50\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 。

[0020] 在第三个方面,提供一种如上所述的可生物降解的PBS/PGA复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0021] 将所述的PBS/PGA复合材料加入挤出机中进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;再使用吹塑机将所得复合材料母粒进行吹塑,制成可生物降解的高阻隔PBS/PGA复合膜。

[0022] 一些实施方案中,所述挤出机为双螺杆挤出机。

[0023] 一些实施方案中,所述挤出机中从加料区到机头区的温度为 $200-215^\circ\text{C}$,例如, 205°C 、 210°C 。

[0024] 本文中,可以选用常规的吹塑装置实现吹塑成型。一些实施方案中,所述吹塑的温度为 $170-190^\circ\text{C}$,例如, 180°C 。

[0025] 腰果酚是一种多功能、可再生且廉价的有机天然资源,由腰果壳液提炼而成,腰果壳液是腰果行业的一种农业副产品,由不同的长链酚类混合物组成。腰果酚结构中含有酚羟基和双键,通过反应可制得含有双环氧官能团的腰果酚低聚物,如腰果酚环氧树脂NC-514。将适量的PGA与PBS共混,并选用生物基单体合成的该双环氧腰果酚低聚物为扩链剂,能够有效提高共混材料的相容性,可制备出兼具高韧性、高阻隔性的PBS/PGA基复合膜。

[0026] 本发明公开的PBS/PGA可生物降解薄膜,属于可生物降解包装薄膜加工领域。与其他的环氧扩链剂相比,由于NC514的分子量较小,在相同质量的添加量的情况下,NC514的摩尔数较其他环氧扩链剂高出多倍,因此环氧官能团的个数也较之后两者高出很多,具有更高的反应几率,由此NC514表现出优异的扩链增容效果。本发明主要解决采用高阻隔材料PGA与PBS共混时相容性差的问题,对拓宽PGA和PBS的应用领域有积极意义。

[0027] 相比于现有技术,本发明技术方案的有益效果在于:

[0028] 1) 柔性可生物降解聚酯PBS具有优异的成膜性能及延展性,但PBS膜的阻隔性能低,加入高阻隔可生物降解聚酯PGA后形成的复合材料,可解决PBS膜阻隔性能差的问题;

[0029] 2) 选用NC514环氧扩链剂可增强PBS/PGA两相的界面结合力,提升了扩链增容效果,从而进一步提高PBS/PGA复合膜的力学性能;

[0030] 3) 基于生物质资源腰果酚合成的环氧腰果酚低聚物NC514对PBS/PGA复合材料具有优异的扩链和增容效果,并能协同进一步提高复合膜的阻隔性,例如氧气及水蒸气的阻隔性。

附图说明

[0031] 图1为实施例2的吹塑工艺过程示意图;

[0032] 图2(a)和图2(b)分别为对比例1所得复合膜的横纵断面SEM图;

[0033] 图3(a)和图3(b)分别为实施例3所得复合膜的横纵断面SEM图。

具体实施方式

[0034] 为了能够详细地理解本发明的技术特征和内容,下面将更详细地描述本发明的优选实施方式。虽然实施例中描述了本发明的优选实施方式,然而应该理解,可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施方式所限制。

[0035] <原料来源>

[0036] 扩链剂NC514,来自于卡德莱公司,

[0037] ADR 4468,来自于巴斯夫,

[0038] KLE 4370,来自于山西化工研究院,

[0039] PBS,来自于日本昭和,牌号为1001MD,

[0040] PGA,来自于上海浦景化工技术股份有限公司。

[0041] <测试方法>

[0042] 样品纵向拉伸性能的测试:参照GB/T 10004-2008测试;

[0043] 样品纵向撕裂性能的测试:参照GB/T 16578.1-2008测试;

[0044] 样品氧气和水蒸气透过率的测试:参照GB/T 1038-2000和GB/T 1037-2021测试。

[0045] 实施例1

[0046] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为80wt%、PGA的占比为20wt%)与0.3重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0047] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为170-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜;产物标记为80/20/NC514-0.3。

[0048] 实施例2

[0049] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为80wt%、PGA的占比为20wt%)与0.5重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0050] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为170-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜,产物标记为80/20/NC514-0.5。

[0051] 实施例3

[0052] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为80wt%、PGA的占比为20wt%)与0.7重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0053] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为170-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜,产物标记为80/20/NC514-0.7。

[0054] 实施例4

[0055] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为80wt%、PGA的占比为20wt%)与0.8重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0056] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为170-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜,产物标记为80/20/NC514-0.8。

[0057] 实施例5

[0058] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为70wt%、PGA的占比为30wt%)与0.7重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0059] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为180-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜,产物标记为70/30/NC514-0.7。

[0060] 实施例6

[0061] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为60wt%、PGA的占比为40wt%)与0.7重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机进行熔融挤出造粒,得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0062] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为180-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜,产物标记为60/40/NC514-0.7。

[0063] 实施例7

[0064] 将100重量份的PBS/PGA共混树脂(PBS的占比为50wt%、PGA的占比为50wt%)与0.7重量份的NC514进行混合后,加入双螺杆挤出机进行熔融挤出,经造粒得到复合材料母粒;挤出机从加料区到机头区的温度为210-215℃。

[0065] 接着使用吹塑机将所得复合材料母粒吹塑成型,吹塑的加工温度为180-190℃,得到高阻隔的PBS/PGA复合膜,产物标记为50/50/NC514-0.7。

[0066] 实施例8

[0067] PBS/PGA复合膜的制备过程参照实施例1,不同之处在于,NC514的添加量为1.0重量份,产物标记为80/20/NC514-1.0。

[0068] 对比例1

[0069] PBS/PGA复合膜的制备过程参照实施例1,不同之处在于,不添加任何扩链剂,为空白对比样,产物标记为80/20。

[0070] 对比例2

[0071] PBS/PGA复合膜的制备过程参照实施例1,不同之处在于,将NC514替换为ADR4468,产物标记为80/20/ADR4468-0.3。

[0072] 对比例3

[0073] PBS/PGA复合膜的制备过程参照实施例1,不同之处在于,将NC514替换为ADR4468,且其添加量调整为0.7份,产物标记为80/20/ADR4468-0.7。

[0074] 对比例4

[0075] PBS/PGA复合膜的制备过程参照实施例1,不同之处在于,将NC514替换为KLE4370,记为80/20/KLE4370-0.3。

[0076] 对比例5

[0077] PBS/PGA复合膜的制备过程参照实施例1,不同之处在于,将NC514替换为KLE4370,且其添加量调整为0.7份,产物标记为80/20/KLE4370-0.7。

[0078] 表1各实施例和对比例所得产物的纵向拉伸性能

	样品名称	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	拉伸模量 (MPa)	
	实施例 1	80/20/NC514-0.3	19.68±1.06	247.26±75.17	92.88±13.52
	实施例 2	80/20/NC514-0.5	21.47±3.29	389.13±65.12	98.68±20.76
	实施例 3	80/20/NC514-0.7	25.72±0.34	445.24±33.89	103.88±10.34
[0079]	实施例 4	80/20/NC514-0.8	24.82±0.21	422.74±18.88	99.69±14.34
	实施例 5	70/30/NC514-0.7	26.38±1.82	344.38±29.22	92.73±10.27
	实施例 6	60/40/NC514-0.7	20.18±7.21	253.42±11.98	112.37±18.24
	实施例 7	50/50/NC514-0.7	26.98±1.32	196.18±10.54	169.38±12.13
	实施例 8	80/20/NC514-1.0	23.42±0.31	417.21±22.67	98.32±12.31
	对比例 1	80/20	12.78±0.92	112.58±39.34	63.30±21.99

	对比例 2	80/20/ADR4468-0.3	14.52±0.88	130.07±28.20	76.49±18.23
	对比例 3	80/20/ADR4468-0.7	17.88±0.37	202.73±31.18	85.42±19.42
[0080]	对比例 4	80/20/KLE4370-0.3	15.70±0.95	125.77±50.66	43.91±16.20
	对比例 5	80/20/KLE4370-0.7	17.02±0.54	183.62±28.11	44.48±13.44

[0081] 表2各实施例和对比例所得产物的纵向撕裂性能

	样品名称	直角撕裂负荷 (N)	直角撕裂强度 (KN/m)	
	实施例 1	80/20/NC514-0.3	2.61±0.62	74.07±17.83
	实施例 2	80/20/NC514-0.5	4.11±1.01	86.09±15.67
	实施例 3	80/20/NC514-0.7	7.50±1.09	92.26±6.59
	实施例 4	80/20/NC514-0.8	5.58±1.69	83.57±16.98
	实施例 5	70/30/NC514-0.7	8.14±1.34	84.67±6.98
[0082]	实施例 6	60/40/NC514-0.7	8.81±0.18	84.12±5.32
	实施例 7	50/50/NC514-0.7	9.12±1.15	75.77±11.47
	实施例 8	80/20/NC514-1.0	4.12±1.17	95.30±13.28
	对比例 1	80/20	2.43±0.51	67.84±8.6
	对比例 2	80/20/ADR4468-0.3	4.55±1.41	60.65±9.97
	对比例 3	80/20/ADR4468-0.7	4.17±0.30	69.68±7.54
	对比例 4	80/20/KLE4370-0.3	4.57±1.05	58.66±10.11
	对比例 5	80/20/KLE4370-0.7	3.36±0.68	53.28±6.83

[0083] 表3各实施例和对比例所得产物的氧气和水蒸气透过率

	样品名称	氧气透过率 cm ³ /(m ² ·24h)	水蒸气透过率 g/(m ² ·天)
[0084]			

	实施例 1	80/20/NC514-0.3	238	136
	实施例 2	80/20/NC514-0.5	198	121
	实施例 3	80/20/NC514-0.7	135	78
	实施例 4	80/20/NC514-0.8	137	97
	实施例 5	70/30/NC514-0.7	97	69
	实施例 6	60/40/NC514-0.7	53	53
[0085]	实施例 7	50/50/NC514-0.7	32	32
	实施例 8	80/20/NC514-1.0	179	113
	对比例 1	80/20	526	193
	对比例 2	80/20/ADR4468-0.3	485	175
	对比例 3	80/20/ADR4468-0.7	374	162
	对比例 4	80/20/KLE4370-0.3	505	195
	对比例 5	80/20/KLE4370-0.7	396	187

[0086] 从表1和表2中可以看出,与对比例1中不添加扩链剂的PBS/PGA复合膜相比,实施例1至实施例3中,随着NC514的含量从0.3份增加到0.7份,复合膜的拉伸强度、断裂伸长率、拉伸模量和撕裂强度均有明显所上升。随着NC514的含量继续增加到1.0份时,实施例8所得复合膜的力学性能稍有降低,说明NC514的含量并不是越多越好,其用量是影响复合膜的各项性能提升的因素。如果扩链剂过量,则过量的NC514未能与PBS和PGA的端羧基发生反应,不能在复合材料中分散起到增塑的作用,进而会引起拉伸强度的降低。因此,NC514的最优添加量为0.7份。

[0087] 对比例2和对比例3中分别添加0.3份和0.7份的ADR4468,对比例4和对比例5中分别添加0.3份和0.7份的KLE4370;经对比发现,在相同的扩链剂添加量的情况下,添加NC514的复合膜的断裂伸长率是添加ADR4468和KLE4370所得复合膜的2倍之多。

[0088] 图1为实施例2的吹塑工艺过程图,从图中可以看出,复合膜膜泡稳定、厚度均匀。

[0089] 通过表中的实验结果可以看出,扩链剂NC514对PBS/PGA复合膜具有优异增容特性,原因主要归因于两方面:(1)由于NC514的分子量较小(分子量为508),而ARD4468和KLE4370的分子量为6800-7250左右,在添加的质量相同的情况下,NC514的摩尔数较后两者高出很多倍,因此环氧官能团的个数也较后两者高出很多,具有更高的反应几率;(2)NC514的环氧官能团位于分子链的两端,比ARD4468和KLE4370位于支链结构中环氧基团具有更高的反应活性。因此,NC514在复合膜中表现出优异的扩链增容效果。

[0090] 图2a和图2b分别为PBS/PGA/80/20未添加任何扩链剂所得复合膜的横纵断面SEM图,从图中可以发现PGA和PBS有明显的相界面,图2b中的白色颗粒状物质为PGA。

[0091] 图3a和图3b分别为实施例3所得复合膜(80/20/NC514-0.7)的横纵断面SEM图,从图中可以看出,加入0.7份的NC514后,PGA和PBS两相界面明显减少,横纵断面变得光滑,说

明了NC514好的增韧效果。

[0092] 从表3中也可以看出,由于相界面的减少,复合膜80/20/NC514-0.7表现出最低的氧气和水蒸气透过率,具有良好的阻隔性能且力学性能优异。

[0093] 本发明所制备的复合薄膜不仅具有优异的力学性能和氧气、水蒸气透过率,而且还具有可生物降解性,所选扩链剂可由生物质来源单体获得,具有绿色环保无毒害的特点。且复合薄膜是以PBS为基体,对解决PBS膜阻隔性差、拓宽PBS的应用领域有积极意义。

[0094] 以上已经描述了本发明的部分实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。



图1

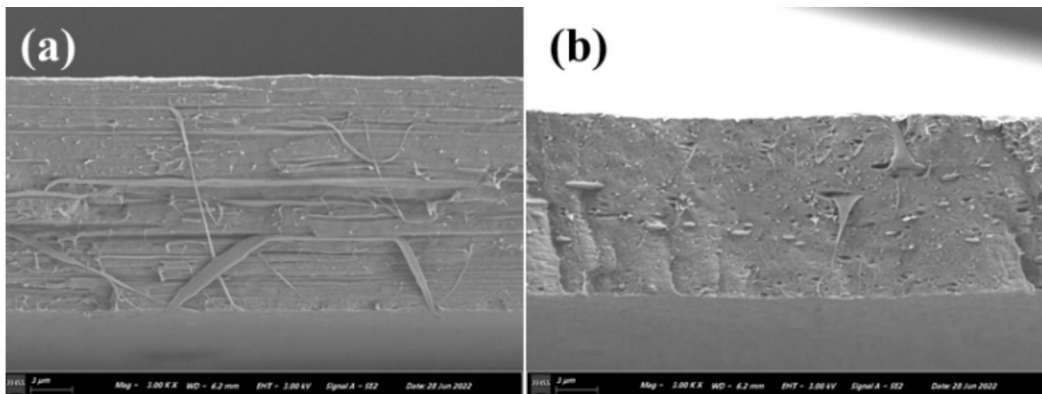


图2

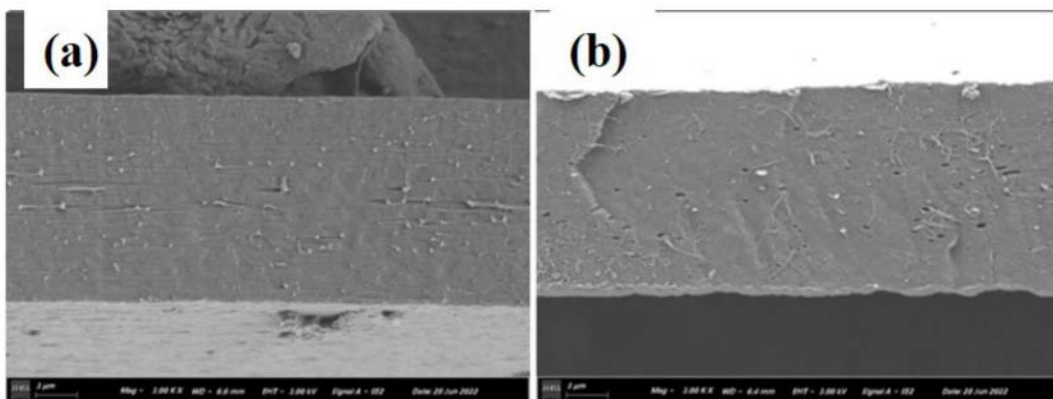


图3