

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610015478.7

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/23 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年3月7日

[11] 公开号 CN 1923890A

[22] 申请日 2006.8.29

[21] 申请号 200610015478.7

[71] 申请人 天津国韵生物科技有限公司

地址 300457 天津市泰达经济技术开发区第
四大街 80 号 B7 天大科技园

共同申请人 中国民航大学

[72] 发明人 李 梅 吕渭川

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

用于发泡材料的含聚羟基丁酸酯共聚物和聚
乳酸的组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种可用于发泡材料的含聚羟基
丁酸酯共聚物和聚乳酸的组合物，此组合物含有聚
羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸和发
泡剂，具有一定的拉伸强度、断裂伸长率、发泡倍
率，并生物完全降解性能，可广泛地应用于包装领
域。

1. 一种可用于发泡材料的组合物，含有聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸和发泡剂，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB) 中 4HB 摩尔含量为 5-95%。
2. 权利要求 1 所述的组合物，发泡剂可为偶氮二甲酰胺、丁烷、二氧化碳、水、氮气之一。
3. 权利要求 2 所述的组合物，其中发泡剂为偶氮二甲酰胺。
4. 权利要求 2 所述的组合物，其中发泡剂为丁烷。
5. 权利要求 1 所述的组合物，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸、发泡剂的质量份数比为 100: 100~700: 0.2~1.5。
6. 权利要求 1 所述的组合物，还含有有机和/或无机添加剂，有机添加剂为有机固体，可以为淀粉、蛋白质、可降解的脂肪酸如甘油酯之一，无机添加剂可以为硅、钛的氧化合物、滑石粉、碳酸钙之一。
7. 权利要求 6 所述的组合物，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸、发泡剂、有机和或无机添加剂的质量份数比为 100: 100~700: 0.2~1.5: 0~60。
8. 权利要求 6 所述的组合物，还含有其他助剂，其他助剂可以为硬脂酸、硬脂酸钙之一。
9. 权利要求 8 所述的组合物，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸、发泡剂、有机和或无机添加剂、其他助剂的质量份数比 100: 100~700: 0.2~1.5: 0~60: 0~5。

用于发泡材料的含聚羟基丁酸酯共聚物和聚乳酸的组合物

技术领域

本发明属于高分子技术领域，更具体地，本发明公开了一种用于发泡材料的可生物降解的高分子聚合物的组合物，可广泛用于包装制品。

背景技术

塑料工业在方便人类生活的同时，也导致了环境污染的加剧。目前全世界每年生产塑料约 1.4 亿吨，用后废弃的大约占生产量的 50%-60%。而我国对环境污染最严重的集中表现为一次性餐具、塑料包装盒、袋和薄膜及医用制品的使用。

现在市场上使用的一次性制品主要是聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/淀粉共混物和聚苯发泡制品，这些发泡一次性制品任何一种都不能达到生物降解成为 CO_2 和 H_2O 的目的。如聚丙烯/淀粉仅仅是物理方法将淀粉掺在聚丙烯聚合物中，没有真正接枝在聚丙烯大分子链上，虽导致淀粉降解而聚丙烯聚合物仍然没有降解，宏观上看制品已经碎了，但本质上是聚丙烯物质几何尺寸减小，而聚丙烯大分子没有发生根本变化，这样反而加速影响土壤的质量和环境污染。

经过检测及文献资料表明，聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)在某些性能上好于已上市的其它聚羟基烷酸酯共聚物（如 PHBV、PHBHHx）。其主要特点是柔韧性增大，而且在自然环境如海水、污水或细菌密集的土壤中经过 3-6 个月的时间能够完全降解成二氧化碳和水。该聚合物是利用发酵方法生产，生产过程清洁，对环境不造成污染。

由于聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)通常是半结晶性的热塑性聚酯化合物，具有低的结晶度和熔点，在加工中结晶速率慢，同时冷却后也会粘附在一起，影响了制品的正常收集及生产产量，而且目前这种生物共聚酯的成本还相对较高。

因此，如何利用聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)具有的可生物降解的特性并克服其低结晶度和熔点，得到成本市场可以接受的能用现有的发泡塑料生产设备进行批量生产的生物可降解的发泡材料，从而使其广泛地应用于包装领域一直是本领域所着力解决的问题。

发明内容

为了解决上述问题，本发明的发明人经过了大量的实验，选择了另一种生物可降解的聚乳酸与聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)共混形成组合物，更进一步，在聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)中添加聚乳酸和发泡剂及其它助剂制成共混组合物以改变它的加工性能，得到适用于包装材料的发泡制品，具有可以满足传统加工方法和正常使用性并可生物降解的优点。

本发明公开了一种可用于发泡材料的组合物，含有聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸和发泡剂，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)中 4HB 摩尔含量为 5-95%。

本发明公开的上述组合物，发泡剂可为偶氮二甲酰胺、丁烷、二氧化碳、水、氮气之一，优选偶氮二甲酰胺或丁烷。

本发明公开的上述组合物，聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)中 4HB 摩尔含量为 5-95%。

本发明公开的上述组合物，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸、发泡剂的质量份数为 100、100~700、0.2~1.5。

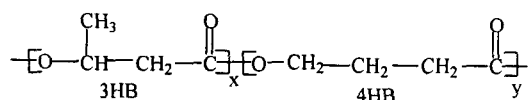
本发明公开的组合物，还含有有机和/或无机添加剂，这些有机和/或无机添加剂为纳米~微米级颗粒，其中有机添加剂为有机固体，可以为淀粉、可降解的脂肪酸如甘油酯、蛋白质之一，无机添加剂可以为滑石粉、碳酸钙、硅、钛的氧化合物之一。

本发明公开的组合物，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸、发泡剂、有机和或无机添加剂的质量份数为 100、100~700、0.2~1.5、0~60。

本发明公开的组合物，还含有其它助剂，助剂可以为硬脂酸、硬脂酸钙之一。

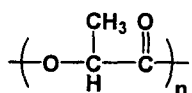
本发明公开的组合物，其中聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)、聚乳酸、发泡剂、有机和或无机添加剂、其它助剂的质量份数为 100、100~700、0.2~1.5、0~60、0~5。

本发明公开的共混组合物的主要成分是生物可降解的一种聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)和可生物降解的聚乳酸(PLA)。本发明公开的聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)为 3 羟基丁酸和 4 羟基丁酸无规则共聚物 P(3HB-co-4HB)，分子式为：



其中 4HB 摩尔含量为 5-95%。

本发明中可生物降解的聚乳酸(PLA)，具有通式：



本发明中发泡剂为偶氮二甲酰胺、丁烷、二氧化碳、水、氮气，其中偶氮二甲酰胺（AC）用做化学发泡剂，水、丁烷、二氧化碳、氮气用做物理发泡剂。

在本发明中，优选在组合物中加入有机和/或无机添加剂，加入这些有机和/或无机添加剂可以起到润滑作用并能降低成本，优选为纳米~微米级颗粒状。有机添加剂可以为淀粉、蛋白质、可降解的脂肪酸如甘油酯之一。无机添加剂可以为硅、钛的氧化合物、滑石粉、碳酸钙之一。

在本发明中，更优选在组合物中加入其它助剂，可以为硬脂酸、硬脂酸钙之一。

本发明的发明人进行了大量实验，得到了聚羟基丁酸酯共聚物 P（3HB-co-4HB）、聚乳酸、发泡剂、有机和或无机添加剂、其它助剂的质量份数为 100、100~700、0.2~1.5、0~60、0~5 时可以得到符合不同需求的作为包装材料的发泡材料。

本发明还公开了利用本发明的组合物制备发泡材料的方法，可通过使用传统的挤出制造设备进行加工生产。首先将原料按照配方比例配制，干燥混合挤出组合物粒料，然后在产品挤出设备中，控制一定温度熔融挤出，通过辅机定型成为各种所需制品。发泡片材采用平板流延或 T 字挤出机头，发泡采用管状机头，水冷却或抛光金属轧辊上冷却，收集成品。

得到的成品经过冲击强度、断裂伸长率、发泡倍率实验，配方不同可以得到耐不同的冲击强度、具有不同的断裂伸长率和发泡倍率的发泡材料，其有柔韧性、强度、隔热性、耐普通溶剂、不透水、无毒等特点，符合快餐热食物和冷冻食物的包装品的实际使用要求。其加工成型方法简单，成型周期是连续化生产，能耗低、产量效益高，易于操作及工业化普及推广生产。成品废弃物具

有生物可降解性，可以在污泥浊水、土壤、海水等微生物菌种密集区经过数月全部降解为 CO_2 和 H_2O 。对环境没有二次污染属于环境友好材料。

具体实施方式

以下实施例、实验例仅对本发明进行更进一步的说明，不应构成对本发明的限制。

聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB) 来自天津国韵生物科技有限公司，其他成分如未言明均为市售。

实施例 发泡材料的制备

发泡剂配方如下：

按质量份数计，并以主体成分聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB) 为基准(100 质量份)，各成分比例如下：

聚羟基丁酸酯共聚物 P(3HB-co-4HB)	100 份
聚乳酸 (PLA)	100~700 份
发泡剂：	0.2~1.5 份
有机和/或无机添加剂	0~60 份
其它助剂：	0~5 份

加工方法：将所有原料共混，挤出造粒。然后挤出发泡成型片材，温度控制在 140°C ~ 180°C ，螺杆转速 20~150 转/min，水冷成型。发泡片材再到吸塑机上吸塑成型为制品。

实施例 1：

按质量份数计，P(3HB-co-5mol%4HB) 100 份，PLA700 份，AC 为 1.5

份；将所有原料共混挤出造粒；然后挤出发泡片材；再吸塑成型为制品。

实施例 2:

按质量份数计选 P (3HB-co-95mol%4HB) 100 份, PLA400 份, AC 为 1.0 份, 硬脂酸钙 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 3:

按质量份数计选 P (3HB-co-10mol%4HB) 100 份, PLA700 份, AC 为 1.0 份, 玉米淀粉 50 份; 滑石粉 3.0 份; 硬脂酸 4.0 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 4:

按质量份数计选 P (3HB-co-10mol%4HB) 100 份, PLA500 份, AC 为 0.6 份, 滑石粉 2.5 份; 硬脂酸 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 5:

按质量份数计选 P (3HB-co-40mol%4HB) 100 份, PLA500 份, AC 为 1.0 份, 玉米淀粉 20 份; 滑石粉 1.0 份; 硬脂酸 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 6:

按质量份数计选 P (3HB-co-40mol%4HB) 100 份, PLA200 份, AC 为 1.0 份, 滑石粉 0.5 份; 硬脂酸 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 7:

按质量份数计选 P (3HB-co-10mol%4HB) 100 份, PLA700 份, 滑石粉 3.0 份 ; 玉米淀粉 30 份; 硬脂酸 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡, 加入丁烷 0.5 份; 单甘酯 10 份; 成型发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 8:

按质量份数计选 P (3HB-co-40mol%4HB) 100 份, PLA600 份, 淀粉 30 份; 滑石粉 2.5 份; 硬脂酸 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡, 加入丁烷 1.0 份; 单甘酯 9 份; 成型发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 9:

按质量份数计选 P (3HB-co-40mol%4HB) 100 份, PLA300 份, 淀粉 10 份; 滑石粉 1.0 份; 硬脂酸 0.2 份; 将所有原料共混挤出造粒; 然后挤出发泡, 加入氮气 1.5 份; 单甘酯 8 份; 成型发泡片材; 再吸塑成型为制品。

实施例 10:

按质量份数计选 P (3HB-co-40mol%4HB) 100 份, PLA200 份, 滑石粉 0.5

份；硬脂酸 0.2 份；将所有原料共混挤出造粒；然后挤出发泡,加入丁烷 0.2 份；单甘酯 1 份；成型发泡片材；再吸塑成型为制品。

实验例：

将本发明实施例 1~10 所得到的产品进行拉伸强度、断裂伸长率和降解实验，其中拉伸强度与 断裂伸长率实验按国标 GB/T1040—92 进行，降解实验在自然环境下（污水或海水或污泥中）进行，时间为三到六个月。

实验结果如下

产品的物理性能为：

拉伸强度（MPa） ≥ 3.45

断裂伸长率（%） ≥ 30

降解实验： 完全生物降解

从上述实验结果可以看出，本发明公开的含聚羟基丁酸酯共聚物和聚乳酸的组合物制备的发泡材料达到了本发明的目的，其具有较好的拉伸强度、断裂伸长率，可广泛地应用于包装领域。