



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107793591 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(21)申请号 201610805759.6

(22)申请日 2016.09.06

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72)发明人 周炳 詹姆斯·洪学·王 贾钦

(51) Int. Cl.

C08L 1/14(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

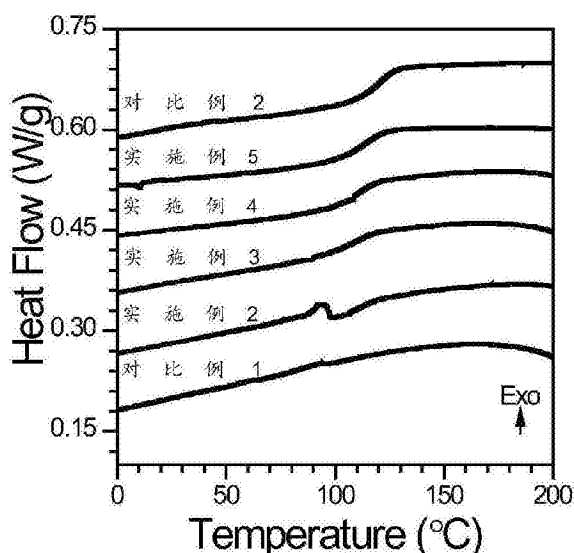
权利要求书1页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物及其制备方法和薄膜

(57)摘要

本发明涉及了一种生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物及其制备方法和薄膜,主要解决现有技术中存在的热塑性聚多糖共混物延伸性低、加工性差、使用领域窄等问题,通过采用以总的质量百分数计,含有50%至95%质量的热塑性聚多糖共混物和5%至50%质量的生物降解聚酯;其中,所述热塑性聚多糖共混物中,以占热塑性聚多糖共混物质量百分数计,包括5%到95%质量含量的热塑性淀粉和95%到5%质量含量的热塑性纤维素的技术方案,较好的解决了该问题,可用于生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物的工业应用中。



1. 一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,以总的质量百分数计,含有50%至95%质量的热塑性聚多糖共混物和5%至50%质量的生物降解聚酯;其中,所述热塑性聚多糖共混物中,以占热塑性聚多糖共混物质量百分数计,包括5%到95%质量含量的热塑性淀粉和95%到5%质量含量的热塑性纤维素。

2. 根据权利要求1所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,其特征在于所述生物降解聚酯为脂肪族聚酯。

3. 根据权利要求1所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,其特征在于所述生物降解聚酯为聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,其特征在于所述热塑性淀粉的塑化剂为乙二醇、甘油、山梨糖醇、尿素、甲酰胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,其特征在于所述热塑性纤维素选自热塑性纤维素酯或/和热塑性纤维素醚。

6. 根据权利要求5所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,其特征在于所述热塑性纤维素酯和热塑性纤维素醚的取代度均在0.5到3之间。

7. 根据权利要求5所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,其特征在于所述的热塑性纤维素酯选自纤维素醋酸酯,纤维素丙酸酯,纤维素丁酸酯,纤维素醋酸丙酸酯、纤维素醋酸丁酸酯等中的至少一种;热塑性纤维素醚选自甲基纤维素醚,乙基纤维素醚、羟乙基纤维素醚、羟丙基纤维素醚、甲基羟丙基纤维素醚等中的至少一种。

8. 一种制备生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物的方法,将所需量的热塑性纤维素与热塑性淀粉在熔融共混装置中混合,经挤出、冷却、造粒后再与所需量的生物降解聚酯进行熔融共混,经挤出、冷却、造粒后得到所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物。

9. 一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖薄膜,所述薄膜由权利要求1~7任一所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物制得。

10. 根据权利要求9所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖薄膜,其特征在于所述薄膜的断裂伸长率为未增韧热塑性聚多糖薄膜的10至50倍;所述增韧薄膜的断裂强度为未增韧热塑性聚多糖薄膜断裂强度的1.3至3倍。

生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物及其制备方法和薄膜

技术领域

[0001] 本发明公布了一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物及其制备方法和薄膜。

技术背景

[0002] 聚多糖是一类碳水化合物基的天然高分子材料,包括纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、甲壳素等。纤维素地球上储量最高的可生物降解天然高分子,也是每年可再生量最多的生物质材料。纤维素是绿色植物细胞壁中的主要成分,木本植物含有约30-40%的纤维素、棉花纤维则含有约90%的纤维素。淀粉也是年产量很高的可降解天然高分子,淀粉广泛存在于植物的种子和块茎中,马铃薯中含淀粉约15%,麦子中含淀粉约60%,大米中含淀粉高达75%,淀粉除了作为人类的食物和动物饲料以外,主要用于胶水、浆糊、造纸以及纺织业,纤维素的主要工业用途为纸张和纸板,另有少量纤维素用于制备如赛璐酚(Cellophane)、粘胶(Rayon)等再生纤维素以及一些纤维素衍生物。

[0003] 由于淀粉和纤维素是植物通过光合作用把大气中的二氧化碳与水转化成的天然高分子,因此其中的碳元素属于近期固定的碳而不同于石油或煤炭等化石燃料及其石化产品中的数百万年之前固定的碳元素,不同时期固定的碳元素可以通过¹⁴C同位素标定法进行检测。由于这些差别,基于生物质原料制备的生物基高分子材料相对于石油基高分子材料具有原料低碳的优势,再采用低能耗和低碳排放的生产工艺,就可以生产出绿色低碳的高分子材料。出于此类考虑,天然高分子,包括纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、甲壳素等,及其衍生物在全球受到了广泛的关注,以开发出优质的绿色低碳环保材料。而经过生命循环评估(Life Cycle Assessment)确认的绿色低碳材料的广泛应用,将有助于支持绿色生产和绿色生活方式,为降低大气中的温室效应气体(二氧化碳等)的含量和缓解全球的气候变化做出贡献。

[0004] 虽然淀粉和纤维素具有原料上的低碳优点,但作为塑料应用的量却很少,这是由于淀粉和纤维素的热分解温度低于其熔点而不具有热塑性。为克服以上缺陷,研究人员做了大量努力,成功开发出了热塑性淀粉和热塑性纤维素材料。

[0005] 热塑性淀粉是成本较低的热塑性天然大分子,淀粉热塑化主要是在原料淀粉中加入小分子的塑化剂,以降低淀粉的流动温度,从而达到热塑化的效果。

[0006] 热塑性纤维素是一类包含范围很广的纤维素衍生物,该类纤维素衍生物每个重复葡萄糖单元上的三个羟基经足够的化学转变后,也能具有较低的熔化或塑化温度,可以进行有限的热塑加工,成为热塑性纤维素,这类材料包括一定取代度的纤维素酯和纤维素醚。

[0007] 热塑性淀粉、(热塑性)纤维素和聚丁二酸丁二醇酯两两组合的复合材料研究已有一些报道。王礼建等人研究了不同氧化程度木质纤维素对淀粉塑料(TPS)力学和加工性能的影响(塑料工业,2014,42(4),81-84),作者发现在一定程度以内,氧化剂用量越多最终材料性能越好。该文章中所用到的原料为强氧化剂改性的纤维素,虽然其表面有了一定程度的氧化,但仍是非热塑性的纤维素(从该文章中的显微镜照片中可以看到长度在100 μ m以上的纤维素),这与本发明公布的热塑性纤维素明显不同。纤维素本身是否具有热塑性对最终

复合材料各组分之间的相容性影响极大,因此该文章与本发明有着明显的差别。李壮等人研究了增塑剂以及偶联剂种类和用量对淀粉/PBS复合材料性能的影响(塑料科技,2015,43(7),75-79),作者筛选了其研究范围内效果最优的复配增塑剂以及偶联剂种类和用量,但其中并没有涉及(热塑性)纤维素成分,与本发明有着明显的区别。Yuya Tachibana等人使用一台熔融揉捏机对PBS与CAB进行混合,并考察了PBS与CAB相互之间的塑化作用(Polymer Degradation and Stability,2010,95(8),406-1413),其中并不涉及热塑性淀粉这一组分,与本发明有着明显的差别。

[0008] 赵永清等人研究了木薯淀粉渣与聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的复合材料制备与性能测试(塑料工业,2014,6(42),117-120),该体系中主要成分是淀粉、纤维素和PBS,但是其中的淀粉与纤维素均不是热塑性的,因此与本发明公布的内容有明显的差别。正是因为该文章中使用的是非热塑性淀粉和纤维素,因而其与PBS的相容性不佳(从文中SEM图可知),使得前者只能作为PBS基材的一种少量的添加组分,即PBS才是整个复合材料的主体,而在本发明中,热塑性淀粉与热塑性纤维素酯混合物是主体,PBS只是作为一种起到增韧作用的添加剂,这表明该文章与本发明有着明显的差别。

[0009] 热塑性纤维素酯是一类具有较高强度,但是延伸性较差的脆性材料。虽然热塑性淀粉的强度和延伸性则与塑化剂的用量密切相关,塑化剂含量越高则热塑性淀粉的强度越低、延伸性越高,相反若塑化剂含量越低则热塑性淀粉的强度越高、延伸性越低。但是热塑性淀粉中塑化剂含量高了之后容易导致塑化剂析出等问题,因此常用的热塑性淀粉中塑化剂含量有一定的合适范围,热塑性淀粉也属于脆性材料。

[0010] 应用中需要具有较高强度和较好延伸性的热塑性纤维素与热塑性淀粉的共混,而现有技术中没有具有这些性质的共混物及其制备这种共混物的方法。

发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中存在的热塑性聚多糖共混物延伸性低、加工性差、使用领域窄等问题,提供一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,极大地提高材料的加工性、拓展适用范围,并且最终复合材料仍然保持生物降解性。

[0012] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的能有效增韧热塑性聚多糖共混物(即有效提高热塑性聚多糖共混物延伸性)的方法,即制备生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物的方法,这种方法可以将热塑性聚多糖共混物的断裂伸长率提升20倍以上,从而极大地提高材料的加工性、拓展适用范围,并且最终复合材料仍然保持完全生物降解性。

[0013] 本发明所要解决技术问题之三是提供一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖薄膜,该薄膜的断裂伸长率为未增韧热塑性聚多糖薄膜的10至50倍;增韧共混物薄膜的断裂强度为未增韧热塑性聚多糖薄膜断裂强度的1.3至3倍。

[0014] 为了解决上述技术问题之一,本发明所采用的技术方案为:一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物,以总的质量百分数计,含有50%至95%质量的热塑性聚多糖共混物和5%至50%质量的生物降解聚酯;其中,所述热塑性聚多糖共混物中,以占热塑性聚多糖共混物质量百分数计,包括5%到95%质量含量的热塑性淀粉和95%到5%质量含量的热塑性纤维素。

[0015] 上述技术方案中,所述生物降解聚酯优选为脂肪族聚酯;进一步优选为聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯中的至少一种。

[0016] 上述技术方案中,所述热塑性淀粉的塑化剂优选为乙二醇、甘油、山梨糖醇、尿素、甲酰胺中的至少一种。

[0017] 上述技术方案中,所述热塑性纤维素优选自热塑性纤维素酯或/和热塑性纤维素醚中的至少一种。

[0018] 上述技术方案中,所述热塑性纤维素酯和热塑性纤维素醚的取代度均优选在0.5到3之间。

[0019] 上述技术方案中,所述的热塑性纤维素酯优选为纤维素醋酸酯,纤维素丙酸酯,纤维素丁酸酯,纤维素醋酸丙酸酯、纤维素醋酸丁酸酯等中的至少一种;热塑性纤维素醚优选为甲基纤维素醚,乙基纤维素醚、羟乙基纤维素醚、羟丙基纤维素醚、甲基羟丙基纤维素醚等中的至少一种。

[0020] 为了解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案为:一种制备生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物的方法,将所需量的热塑性纤维素与热塑性淀粉在熔融共混装置中混合,经挤出、冷却、造粒后再与所需量的生物降解聚酯进行熔融共混,经挤出、冷却、造粒后得到所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物。

[0021] 为了解决上述技术问题之三,本发明采用的技术方案为:一种生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖薄膜,所述薄膜由上述解决技术问题之一任一技术方案所述的生物降解聚酯增韧热塑性聚多糖共混物制得。

[0022] 上述技术方案中,所述薄膜的断裂伸长率优选为未增韧热塑性聚多糖薄膜的10至50倍;增韧共混物薄膜的断裂强度优选为未增韧热塑性聚多糖薄膜断裂强度的1.3至3倍;所述“未增韧热塑性聚多糖薄膜”是指由所述热塑性聚多糖共混物制备的薄膜。

[0023] 上述解决技术问题之一、之二、之三所有的技术方案,所用原料及方法的详细介绍或优选方案如下:

[0024] 1. 热塑性淀粉

[0025] 淀粉是一种年产量高且价格低廉的天然聚多糖。淀粉在溶液或熔体状态,通过物理共混的方法,将塑化剂加入到淀粉中,经过混合后降低淀粉分子之间的相互作用,而使淀粉具有热塑性。淀粉在溶液中热塑化过程大致为:将淀粉以及适量合适种类的塑化剂溶解在溶剂(常为水)中,通过升温搅拌等方法,使淀粉充分糊化并与塑化剂完全分散,逐渐将溶剂蒸干,即可得到热塑化淀粉。淀粉的熔体热塑化过程为:淀粉以及适量合适种类的塑化剂在密炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等设备中,在熔体状态下充分搅拌混合,冷却切片,得到热塑化淀粉。适合的淀粉熔体热塑化的温度包括从约80℃到淀粉热分解温度。

[0026] 适用于制备本发明的热塑性淀粉的淀粉种类包括:玉米淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉、绿豆淀粉、马铃薯淀粉、麦类淀粉、菱角淀粉、藕淀粉、水稻淀粉等的一种或几种的复合物。适用于制备本发明的热塑性淀粉的塑化剂有:水、乙醇、甘油、山梨糖醇、乙二醇、尿素、甲酰胺等一种或几种相互之间的复合物。塑化剂占热塑性淀粉整体的质量比为5%到50%,为了达到足够的塑化效果并防止塑化剂的析出,更优的塑化剂含量为占整体质量的10%到40%。

[0027] 一种适用于本发明的热塑性淀粉为通过熔体塑化得到的热塑性玉米淀粉,以甘油

或甘油与其它非甘油化合物为塑化剂,塑化剂占热塑性淀粉的质量含量为约10%到约35%。塑化过程在双螺杆挤出机中完成,塑化区的温度为约80℃到约180℃,更优的塑化区的温度为约100℃到约160℃,热塑性淀粉通过风冷切片后密封保存备用。

[0028] 2. 热塑性纤维素

[0029] 本发明的热塑性纤维素是一类包含范围很广的纤维素衍生物,该类纤维素衍生物每个重复葡萄糖单元上的三个羟基部分或全部进行了酯化或醚化等形式的化学改性。表征其改性的程度参数为取代度(Degree of Substitution),其定义为每个重复葡萄糖单元上三个羟基中取代的平均个数,理论上最大值为3.0(3个羟基被全部被取代),理论最低值为0(纯纤维素)。适合的纤维素衍生物的取代度为大于1.0,更适合的纤维素衍生物的取代度为大于1.5,特别适合的纤维素衍生物的取代度为大于2.0。

[0030] 本发明中的热塑性纤维素酯包括纤维素与酸类物质例如有机脂肪族羧酸、有机脂肪族酸酐和有机脂肪族酰卤经过酯化反应缩合得到的纤维素酯。适合的纤维素酯包括甲酸纤维素酯、醋酸纤维素酯、丙酸纤维素酯、丁酸纤维素酯、戊酸纤维素酯、己酸纤维素酯、庚酸纤维素酯、辛酸纤维素酯、壬酸纤维素酯、癸酸纤维素酯、月桂酸纤维素酯、软脂酸纤维素酯、硬脂酸纤维素酯等。总体而言包括含有1到30个碳原子的脂肪族酸纤维素酯中的至少一种。

[0031] 本发明中包含的热塑性纤维素酯包括纤维素与两种及两种以上有机脂肪族羧酸、有机脂肪族酸酐和有机脂肪族酰卤形成的混合纤维素酯,不同有机脂肪族羧酸、有机脂肪族酸酐和有机脂肪族酰卤的碳原子数差别大于或等于1。适合于本发明的混合纤维素酯包括甲酸丙酸纤维素酯、醋酸丙酸纤维素酯、醋酸丁酸纤维素酯、醋酸戊酸纤维素酯、醋酸己酸纤维素酯、醋酸庚酸纤维素酯、醋酸辛酸纤维素酯、醋酸壬酸纤维素酯、醋酸癸酸纤维素酯、醋酸月桂酸纤维素酯、醋酸软脂酸纤维素酯、醋酸硬脂酸纤维素酯、丙酸丁酸纤维素酯、丙酸戊酸纤维素酯、丙酸己酸纤维素酯、丙酸庚酸纤维素酯、丙酸辛酸纤维素酯、丙酸壬酸纤维素酯、丙酸癸酸纤维素酯、丙酸月桂酸纤维素酯、丙酸软脂酸纤维素酯、丙酸硬脂酸纤维素酯等。

[0032] 纤维素酯通常由天然纤维素与有机酸、酸酐或酰氯等反应制得,纤维素中的羟基取代度从0.5到2.8。适用的纤维素酯产品包括美国伊士曼化学公司生产的Eastman™醋酸丁酸纤维素酯CAB-171-15,CAB-321-0.1,CAB-381-0.1,CAB-381-0.5,CAB-381-20,CAB-485-10,CAB-500-5,CAB-531-1等。例如:CAB-531-1中含有50%质量分数的丁酸成分,2.8%质量分数的醋酸成分,1.7%质量分数的羟基成分,按照ASTM 1343标准测得的粘度为5.6泊。纤维素酯在纤维、纺织、涂料、热塑性3D打印丝材、食品添加剂以及制药行业等行业都有应用。在涂料行业,添加了纤维素酯后可以改善涂覆效果,包括:硬度、流动性、平整性、透明度和光泽度等。醋酸丙酸纤维素酯(CAP)和醋酸丁酸纤维素酯(CAB)是商业用途较广的两种混合纤维素酯。

[0033] 另一大类热塑纤维素衍生物为纤维素醚,包括:甲基纤维素醚,乙基纤维素醚,丙基纤维素醚,丁基纤维素醚,羟乙基甲基纤维素醚,羟丙基甲基纤维素醚,羟丙基乙基纤维素醚等。市售的纤维素醚有:陶氏化学的METHOCELL™,WALOCCELL™等纤维素醚产品。纤维素醚的常用制备路线可参照:原料纤维素先在氢氧化钠溶液中加热,再用氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷等处理,从而可得到甲基纤维素醚、乙基纤维素醚、丙基纤维素醚等,产物经纯化后为

细且均匀的粉末。本发明的另一个具体体现包括烷基纤维素醚和羟烷基纤维素醚。

[0034] 3. 热塑性聚多糖共混物

[0035] 热塑性聚多糖共混物包括两种或两种以上热塑性多糖。其中一个特例是热塑性纤维素与热塑性淀粉的共混物。该共混物包括约5%至95%质量的热塑性淀粉和约95%至5%质量的热塑性纤维素,该混合物为经过熔融混合制备得到的共混物,该共混物中含有:1) 纤维素酯或纤维素醚;2) 至少一种纤维素酯或醚的塑化剂;3) 淀粉;4) 至少一种淀粉的塑化剂。

[0036] 另一个特例包括热塑性纤维素、热塑性淀粉、热塑性半纤维素组成的三组分共混物,包括约5%至60%质量的热塑性淀粉和约50%至20%质量的热塑性纤维素和45%至20%质量的热塑性半纤维素。该共混物中含有:1) 纤维素酯或纤维素醚;2) 至少一种纤维素酯或醚的塑化剂;3) 淀粉;4) 至少一种淀粉的塑化剂;5) 半纤维素;6) 至少一种半纤维素的塑化剂。

[0037] 4. 脂肪族聚酯

[0038] 脂肪族聚酯由一个脂肪族二醇与一个脂肪族二酸或脂肪族二酸酐、脂肪族二酰卤缩合聚合得到。适用于本发明的代表性脂肪族二酸包括含有取代基和无取代基的有机二酸,取代基包括直链烷基、带支链烷基、环型烷基以及带有不饱和结构的烷基等。脂肪族二酸包括含有2个到22个主链碳原子的 α, ω -脂肪族二酸,包括:草酸,1,3-丙二酸,琥珀酸(1,4-丁二酸),谷酸(1,5-戊二酸),肥酸(1,6-己二酸),1,7-庚二酸,1,8-辛二酸,1,9-壬二酸,1,10-癸二酸直至碳原子数达到22的二元酸和带有其它取代基如环己基的二元酸。

[0039] 本发明中适用于制备脂肪族聚酯的脂肪族二醇包括乙二醇,1,2-丙二醇、1,3-丙二醇,1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇,1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇,1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,2-庚二醇、1,3-庚二醇、1,4-庚二醇、1,5-庚二醇、1,6-庚二醇、1,7-庚二醇、1,2-辛二醇、1,3-辛二醇、1,4-辛二醇、1,5-辛二醇、1,6-辛二醇、1,7-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-壬二醇、1,3-壬二醇、1,4-壬二醇、1,5-壬二醇、1,6-壬二醇、1,7-壬二醇、1,8-壬二醇、1,9-壬二醇、1,2-癸二醇、1,3-癸二醇、1,4-癸二醇、1,5-癸二醇、1,6-癸二醇、1,7-癸二醇、1,8-癸二醇、1,9-癸二醇、1,10-癸二醇直至碳原子数达到24的二醇和带有其它取代基如环己基的二元醇。

[0040] 脂肪族聚酯可以从上述的脂肪族二酸与脂肪族二醇经过聚合反应制备。聚合的催化剂包括含有金属锡、锑、钛等的化合物。脂肪族聚酯包括经过扩链的脂肪族聚酯,多种具有与羧基或羟基反应活性的化合物或聚合物可以用作扩链剂,如包括含有两个及以上官能团的异氰酸酯例如六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HMDI)。适用的扩链剂包括含有多个环氧官能团的化合物,例如BASF生产的JONCRYL® ADR-4368C, JONCRYL® ADR-4368CS, ONCRYL® ADR-4370等。可以用于本发明的脂肪族聚酯包括:聚草酸乙二醇酯,聚丙二酸乙二醇酯,聚丁二酸乙二醇酯、聚戊二酸乙二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚辛二酸乙二醇酯、聚草酸丙二醇酯,聚丙二酸丙二醇酯,聚丁二酸丙二醇酯、聚戊二酸丙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚辛二酸丙二醇酯、聚草酸丁二醇酯,聚丙二酸丁二醇酯,聚丁二酸丁二醇酯、聚戊二酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚辛二酸丁二醇酯、聚草酸己二醇酯,聚丙二酸己二醇酯,聚丁二酸己二醇酯、聚戊二酸己二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚辛二酸己二醇酯等。

[0041] 适用于本发明的脂肪族聚酯的数均分子量至少大于20000g/mol,重均分子量至少大于60000g/mol。本发明中的共混物的数均分子量最好至少大于40000g/mol,重均分子量最好至少大于80000g/mol。

[0042] 特别适合于本发明的脂肪族聚酯包括聚聚丁二酸乙二醇酯(PES)、丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己二酸乙二醇酯(PEA)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)。PES、PBS、PEA和PBA是可完全生物降解的脂肪族聚酯,其一个主要特点是延伸性好,通常其断裂伸长率能达到500%以上(标准:ISO 527-3,拉伸速率:10mm/min),并且PBS、PEA或PBA与热塑性淀粉以及热塑性纤维素也有一定的相容性,希望能够对热塑性淀粉与热塑性纤维素共混物有一定的增韧作用。将具有不同特点的热塑性多糖,如热塑性淀粉具有模量高、强度低且延伸率低的特性,热塑性纤维素具有较热塑性淀粉高的强度但延伸率也很低,先进行混合成共混物,然后再用PES、PBS、PEA或PBA这类生物降解聚酯来提高延伸性从而达到增韧的效果,最终得到具有一定强度和适当延伸性的可完全生物降解的材料。

[0043] 5. 生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物

[0044] 本发明公布的生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物由一种热塑性聚多糖共混物和一种生物降解聚酯组成,以总的质量百分数计,其中含有50%到95%热塑性聚多糖共混物和,5%到50%的生物降解聚酯,其中,所述热塑性聚多糖共混物中,以占热塑性聚多糖共混物质量百分数计,包括5%到95%的热塑性淀粉以及95%到5%的热塑性纤维素。所述生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物除了包含以上组成外,还包括以下至少一种添加剂:兼容剂,无机填料,抗氧化剂,润滑剂,着色剂等。更优选的生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物,以总的质量百分数计,含有50%至65%质量的热塑性聚多糖共混物和35%至50%质量的生物降解聚酯,此时得到的生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物制成的薄膜的综合性能最好。

[0045] 6. 制备增韧的生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物的方法

[0046] 制备生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物有两种方法:两步法和一步法。

[0047] 在两步法中,首先把所需量的热塑性纤维素与热塑性淀粉加入到一个熔融混合装置中。适用于本发明的熔融混合装置包括:混炼机、Farrel连续混合机、Banbury混合机、单螺杆挤出机、多螺杆挤出机(多于两个螺杆)、往复式单螺杆挤出机如布斯共捏合机(Buss Ko-Kneader)等。一个特别适合于本发明的熔融混合装置为双螺杆挤出机,包括各种设计的双螺杆挤出机,如德国Coperion生产的ZSK Mcc18同向平行双螺杆挤出机等。在一个双螺杆挤出机上,不同比例的热塑性纤维素与热塑性淀粉经过熔融共混挤出的拉条经冷却、切粒制备成热塑性聚多糖共混物。实验发现随着热塑性纤维素含量的增加,热塑性聚多糖共混物的熔体强度明显升高,表现为熔体样条可以经受加大的牵引力,被拉得更细而不断裂。

[0048] 在第二步中,将所需量的之前制备的热塑性聚多糖共混物与脂肪族聚酯进行熔融共混挤出后,经冷却、切粒制备出生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物。

[0049] 双螺杆挤出机的加工温度为约100℃至300℃,更优的加工温度为约140℃至约200℃。双螺杆挤出机的螺杆转速为约50rpm至约1500rpm,更优的螺杆转速为约100rpm至约800rpm,最优的螺杆转速为约200rpm至约400rpm。

[0050] 另一种制备生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物的方法为一步法,在这个方法中,将所需量的热塑性淀粉、热塑性纤维素、脂肪族聚酯加入到一个熔融共混装置中进行

共混,共混后的产品经过冷却、切粒得到增韧的共混物。其中,最优的熔融共混装置是双螺杆挤出机。

[0051] 本发明制备的共混物可以制备出不同类型的薄膜制品。例如共混物通过单螺杆挤出机,经熔融挤出制备流延膜或吹膜。单螺杆挤出机的温度为约100℃至约300℃,更优的加工温度为约140℃至约200℃,单螺杆挤出机的螺杆转速为约10rpm至约500rpm,更优的螺杆转速为约20rpm至约300rpm,最优的螺杆转速为约30rpm至约200rpm。

[0052] 通过实验发现,该领域的技术人员难以预测到共混物的增韧效果。首先热塑性聚多糖共混物虽然具有所需的热塑加工性质并可以制备成不同组成的薄膜,但是制备的薄膜机械性能欠佳,韧度和强度都较低,使这些薄膜材料不具备或仅具备十分有限的使用价值。而加入高韧度的生物降解聚酯后,随着增韧聚酯的增加所产生的增韧效果又因热塑性多糖混合物的组成(例如热塑性纤维素与热塑性淀粉的比例)不同而有差异。往往在脂肪族聚酯含量低时,对共混物的增韧效果不显著。

[0053] 在某些热塑性纤维素与热塑性淀粉比例的混合物组成时,可以得到韧度和强度都增加的共混物材料;然而在另外的热塑性纤维素与热塑性淀粉比例的混合物组成时,材料的韧度虽有所增韧但其机械强度却降低了。在热塑性纤维素、热塑性淀粉及生物降解脂肪族聚酯三元共混物中,由于三者之间的相互作用,使结果尤其复杂,该领域的技术人员如果不进行大量的实验,很难预测到增韧的效果。而且最终结果还会因共混物制备和薄膜加工的条件不同而更加复杂。

[0054] 采用本发明的技术方案,将生物降解聚酯增韧的热塑性聚多糖共混物制得薄膜,薄膜断裂伸长率可达150%以上,断裂强度可达25MPa以上,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0055] 图1各TPS/CAB粒子的DSC降温曲线。

[0056] 图2各TPS/CAB粒子的DSC第二次升温曲线。

[0057] 图3各TPS/CAB粒子的玻璃化转变温度与组成的关系。

[0058] 图4各TPS/CAB粒子的在空气气氛中的TGA曲线。

[0059] 图5各TPS/CAB粒子的熔融指数(190℃,10kg)与组成之间的关系。

[0060] 图6各<TPS/CAB-20/80>/PBS粒子的DSC降温曲线。

[0061] 图7各<TPS/CAB-20/80>/PBS粒子的DSC第二次升温曲线。

[0062] 图8各<TPS/CAB-20/80>/PBS粒子的玻璃化转变温度与PBS含量的关系。

[0063] 图9各<TPS/CAB-40/60>/PBS薄膜的弹性模量与PBS含量的关系。

[0064] 图10各<TPS/CAB-40/60>/PBS薄膜的断裂强度与PBS含量的关系。

[0065] 图11各<TPS/CAB-40/60>/PBS薄膜的断裂伸长率与PBS含量的关系。

[0066] 图12各<TPS/CAB-40/60>/PBS薄膜的断裂能与PBS含量的关系。

[0067] 图13各<TPS/CAB-20/80>/PBS薄膜的弹性模量与PBS含量的关系。

[0068] 图14各<TPS/CAB-20/80>/PBS薄膜的断裂强度与PBS含量的关系。

[0069] 图15各<TPS/CAB-20/80>/PBS薄膜的断裂伸长率与PBS含量的关系。

[0070] 图16各<TPS/CAB-20/80>/PBS薄膜的断裂能与PBS含量的关系。

[0071] 本发明按以下方法进行性能测定:

[0072] 熔融指数 (MFR) 测定:按ISO 1133标准,采用LLOYD DAVENPORT MFI-10/230熔融指数仪测定,料筒温度190℃,重量负荷10kg,口模直径2.095mm、长度8mm,预加热时间4min,每隔设定时间自动切样,取5次求平均值,以每10分钟的克数 (g/10min) 来表示。

[0073] 热重分析 (TGA):测试在THERMAL ANALYSIS公司的Discovery系列热重分析仪上进行,处理软件为TA Instruments Trios 3.1.4版。测试前需要等天平腔体的温度稳定在40℃。测试时,称取5~10mg样品置于陶瓷坩埚中,在流速为20mL/min的空气气氛中进行测试,升温范围是30~600℃,升温速率为10℃/min。

[0074] 热性能分析 (DSC):测试在THERMAL ANALYSIS公司的Discovery系列差示扫描量热仪 (DSC) 上进行,处理软件为TA Instruments Trios 3.1.5版,该DSC仪配有TA REFRIGERATED COOLING SYSTEM 90机械制冷附件。测试气氛为50mL/min的氮气,测试所需样品量为5~10mg。测试程序如下:先将温度稳定在40℃,再以10℃/min升温到220℃并恒温2min去除热历史,之后以10℃/min降温到-70℃,接着以10℃升温到220℃。记录降温过程以及第二次升温过程,以研究样品的热性能。通过DSC测试,可以有由软件直接得出样品的结晶温度 (“ T_c ”), 熔融温度 (“ T_m ”), 玻璃化转变 (“ T_g ”), 热焓变化 (“ ΔH ”) 等信息。

[0075] 薄膜拉伸测试:按ISO 527-3标准,采用INSTRON公司的3344型材料试验机测定,处理软件为Bluehill 2.31版。将薄膜裁成ISO 527-3标准中的type 5型,在上海一恒科学仪器有限公司Bluepard BPS-100CB恒温恒湿箱 (温度23℃,相对湿度50%) 中放置24小时。测试时,初始夹具间距为75mm,测试拉伸速率为10mm/min,每个样品测试至少5次,取平均值。

[0076] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步的阐述。

具体实施方式

[0077] 通过下面的实施例对本发明进行具体描述。在此有必要指出的是以下实施例只对于本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的熟练技术人员可以根据上述发明内容做出一些非本质的改进和调整。

[0078] 【实施例1】

[0079] 本实施例为制备热塑性淀粉 (TPS) 颗粒的方法。本发明中所用的淀粉为中粮吉林公司生产的食用级玉米淀粉,甘油为国药集团化学试剂有限公司的分析纯甘油。用德国Leistritz公司的Micro 27型同向双螺杆挤出机 (螺杆直径27mm,长径比40) 将两种原料均匀熔融混合塑化造粒,制成热塑性淀粉 (Thermal Plastic Starch, TPS)。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不加热。挤出机2-11段的温度分别为:60℃,80℃,100℃,120℃,120℃,120℃,120℃,120℃,120℃和120℃,螺杆转速设定在150rpm。用K-Tron公司的K-CL-24-KT20型失重式喂料机向双螺杆挤出机第1段投喂玉米淀粉,喂料速度为:7100g/hr。甘油由东台市燕山仪表总厂生产的HLB-1008型恒流柱塞泵通过液体加料口注入双螺杆挤出第2段,流量为:2370g/hr。运行稳定后,双螺杆挤出的压力为47-56bar,扭矩约50%。该挤出机所配的口模上有两个直径均为4mm的圆形出口,样条从口模挤出后,经过约3m的风冷传送带后,用切粒机切成长度为5mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。

[0080] 【对比例1】

[0081] 本对比例为模拟TPS粒子第二次经过挤出加工过程后的效果,与后续实施例进

行比较。将实施例1所制备的TPS原料用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒,作为对比例。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。实施例1所制备的TPS由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的38.5%左右。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。该试样熔体硬化很快、拉伸性较差,易拉断,因此难以拉细,切粒得到的圆柱形粒子直径较大。

[0082] 【对比例2】

[0083] 本对比例为模拟醋酸丁酸纤维素酯(CAB)粒子经过一次挤出加工过程后的效果,与后续实施例进行比较。本发明中所用到的醋酸丁酸纤维素酯(CAB)从美国Eastman™公司生产,牌号为Eastman™ CAB-381-0.5。原料Eastman™ CAB-381-0.5粉末,用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒,作为对比例。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。Eastman™ CAB-381-0.5粉末由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的31.5-34.6%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。该试样熔体拉伸性良好。

[0084] 【实施例2】

[0085] 本实施例为制备质量含量比为80/20的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物。将实施例1所制备的TPS与Eastman™ CAB-381-0.5原料按照TPS/CAB 80/20(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的TPS/CAB 80/20质量比的原料由体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的30%左右。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。该试样熔体的拉伸性较对比例1有明显的提高,可以得到较细的圆柱形粒子。

[0086] 【实施例3】

[0087] 本实施例为制备质量含量比为60/40的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物。将实施例1所制备的TPS与Eastman™ CAB-381-0.5原料按照TPS/CAB 60/40(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作

用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的TPS/CAB-3/2原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的28.5-32.3%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。该试样熔体的拉伸性良好。

[0088] 【实施例4】

[0089] 本实施例为制备质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物。将实施例1所制备的TPS与Eastman™ CAB-381-0.5原料按照TPS/CAB 40/60(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的TPS/CAB-2/3原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的29-37%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。该试样熔体的拉伸性良好。

[0090] 【实施例5】

[0091] 本实施例为制备质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物。将实施例1所制备的TPS与Eastman™ CAB-381-0.5原料按照TPS/CAB 20/80(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的TPS/CAB-1/4原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的42-51.5%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,收集封装备用。该试样熔体的拉伸性良好。

[0092] 【对比例3】

[0093] 本对比例为模拟质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物第二次经过挤出加工过程后的效果,以与后续实施例进行比较。将实施例4所制备的TPS/CAB 40/60,用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒,作为对比例。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的50-61.5%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,

样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0094] 【实施例6】

[0095] 本发明中所用到的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)由日本昭和电工生产,牌号为Bionolle®MD 1001,是一种高延伸性的生物降解脂肪族聚酯。将实施例4所制备的质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与Bionolle®MD 1001PBS按照90:10(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的38-47%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0096] 【实施例7】

[0097] 将实施例4所制备的质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与Bionolle®MD 1001PBS按照80:20(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的37-41.5%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0098] 【实施例8】

[0099] 将实施例4所制备的质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与Bionolle®MD 1001PBS按照70:30(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的38.5-48%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0100] 【实施例9】

[0101] 将实施例4所制备的质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与

Bionolle[®] MD 1001PBS按照60:40(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的44-48.5%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,粒子较软。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0102] 【实施例10】

[0103] 将实施例4所制备的质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与**Bionolle**[®] MD 1001PBS按照50:50(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的42-49%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,粒子较软。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0104] 【对比例4】

[0105] 本对比例为模拟质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物第二次经过挤出加工过程后的效果,以与后续实施例进行比较。将实施例5所制备的TPS/CAB 20/80,用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒,作为对比例。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为600g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的55-67%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0106] 【实施例11】

[0107] 将实施例5所制备的质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与**Bionolle**[®] MD 1001PBS按照90:10(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机

第1段,下料速度约为700g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的46-61.5%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0108] 【实施例12】

[0109] 将实施例5所制备的质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与Bionolle[®]MD 1001PBS按照80:20(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为900g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的50-65.4%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0110] 【实施例13】

[0111] 将实施例5所制备的质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与Bionolle[®]MD 1001PBS按照70:30(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为1000g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的54-65.4%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0112] 【实施例14】

[0113] 将实施例5所制备的质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与Bionolle[®]MD 1001PBS按照60:40(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为1000g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的54-65.4%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,粒子较软。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0114] 【实施例15】

[0115] 将实施例5所制备的质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物与

Bionolle[®] MD 1001PBS按照50:50(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。之后用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,下料速度约为1000g/hr。运行稳定后,挤出机扭矩为最大值的61-65.4%。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子,粒子较软。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,封装备用。

[0116] 【实施例16】

[0117] 将对比例1-2和实施例2-5,共6种粒子,按照上文所述的步骤进行了差示扫描量热(DSC)测试,降温曲线和第二次升温曲线分别见图1和图2。从图中能看到较明显的玻璃化转变(T_g),并且这些粒子都只有一个 T_g 为CAB的 T_g 。表明TPS与CAB的相容性较好,而结晶和熔融峰则基本观察不到。从图2得到的相关粒子的 T_g 与组成的关系见图3,从中可知随着TPS含量的减少粒子的 T_g 升高,从对比例1纯TPS的约100℃升高到对比例2纯CAB的约126℃。

[0118] 【实施例17】

[0119] 将对比例1-2和实施例2-5,共6种粒子,按照上文所述的步骤进行了热重分析(TGA)测试,测试结果见图4。从图中可以看到,对比例1的纯TPS的热稳定性相比于对比例2的纯CAB差得较多,TPS在150℃左右即开始有一定的质量减少,而CAB则在280℃以上才有明显的质量减少,导致该现象的原因应该是TPS中含有甘油作为塑化剂,甘油易在升温过程中挥发,与预期相符合。随着CAB含量的增加,粒子的热稳定性逐渐提高。

[0120] 【实施例18】

[0121] 将对比例1-2和实施例2-5,共6种粒子,按照上文所述的步骤进行了熔融指数(MFR)测试(190℃,10kg),测得的MFR数值与组成之间的关系见图5。从图中可知,对比例1纯TPS的MFR值较小,约为3.5g/10min左右,而对比例2纯CAB的MFR则相对较高,为55g/10min左右。两种原料共混之后MFR有明显的变化,尤其是实施例4和实施例5的MFR分别达到了65g/10min和80g/10min,超过了两种原料的MFR值,表明两种原料混合之后有不可预见的熔融指数与组成之间的关系。

[0122] 【实施例19】

[0123] 将实施例11-15的粒子,按照上文所述的步骤进行了差示扫描量热(DSC)测试,降温曲线和第二次升温曲线分别见图6和图7。从图中能看到所有这些粒子只有一个玻璃化转变温度(T_g),并且随着PBS含量的增加 T_g 逐渐降低。这表明TPS/CAB/PBS这种组分的相容性很好。此外除了实施例15的升温曲线中有一个很小的熔融峰之外,其余样品的DSC曲线上均未发现结晶和熔融峰,这也进一步证明了各种组分之间的相容性良好。从图7得到的相关粒子的 T_g 与组成的关系见图8,从中可知在实施例11-15中,随着PBS质量含量从10%升到50%,对应粒子的 T_g 从约92.5℃降低到约-21℃。

[0124] 【实施例20】

[0125] 将对比例3和实施例6-10以及对比例4和实施例11-15,共12种粒子,在美国Thermo Fisher Scientific Inc.制造的HAAKE[™] Rheomex OS单螺杆挤出机上制备成流延膜,该挤

出机的螺杆直径为19mm,长径比为25,配备3:1标准计量螺杆,该单挤出机由HAAKE™ PolyLab™ OS转矩流变仪平台控制。该挤出机共有三个加热段,从进料口到出口分别编号为1-3,并且配置了宽度为150mm,开口高度为0.6mm的流延口模,通过后续三个20℃导辊的牵伸和拉伸制备薄膜。通过调节导辊转速,流延膜的厚度控制在60-100μm之间,均匀薄膜。全部6种流延膜的制备条件见表1。

[0126] 将对比例3和实施例6-10的六种流延膜进行了上文所述的薄膜拉伸测试,纵向(Machine Direction,MD)的拉伸实验的模量、断裂强度、断裂伸长率和断裂能与组成的关系见图9-图12,具体数据列于表2。从表2可知,对比例3的流延膜的模量为400MPa,是以上六种流延膜中最高的,而其断裂伸长率和断裂能分别为3%和0.14MJ/m³,是六种流延膜中最小的,表明对比例3的流延膜为一种高刚度或高硬挺度的脆性薄膜。

[0127] 从表2中还能看到,从实施例6到实施例10,随着PBS加入量的增加,流延膜的模量和断裂强度呈现先降低后增大的趋势,其中PBS的质量分数为30%(实施例8)时,模量和断裂强度达到极小值,分别为52.9MPa和4.0MPa。实施例8的断裂强度为4MPa,断裂延伸率为75%,其断裂强度比未增韧的对比例3的断裂强度8.6MPa低,但其断裂延伸率比未增韧的对比例3的断裂延伸率3%大幅提高35倍,实施例8相对于对比例3为有增韧效果,但强度降低的材料,不是最理想的增韧结果。而实施例9的断裂强度为27.2MPa为对比例3的断裂强度的3倍以上,断裂延伸率为160%为对比例3的断裂延伸率的53倍,所以实施例9相对于对比例3为既有十分显著的增韧效果,又有显著的增强效果,是十分理想的增韧结果。

[0128] 同时从实施例6到实施例10,随着PBS加入量的增加,流延膜的断裂伸长率和断裂能表现为持续的增大,当PBS的质量分数为50%(实施例10)时,断裂伸长率和断裂能分别达到218%和45.1MJ/m³,分别是未加PBS(对比例3)流延膜的75倍和320倍,表现出了良好的增韧效果,有利于拓宽工业应用范围。

[0129] 将对比例4和实施例11-15的六种流延膜进行了上文所述的薄膜拉伸测试,纵向(Machine Direction,MD)的拉伸实验的模量、断裂强度、断裂伸长率和断裂能与组成的关系见图13-图16,具体数据列于表3。从表3可知,对比例4的流延膜的模量为945MPa,是以上六种流延膜中最高的,而其断裂伸长率和断裂能分别为6%和1.46MJ/m³,是六种流延膜中最小的,表明对比例4的流延膜为一种高刚度或高硬挺度的脆性薄膜。

[0130] 从表3中还能看到,从实施例11到实施例15,随着PBS加入量的增加,流延膜的模量和断裂强度呈现先降低后增大的趋势,其中PBS的质量分数为30%时(实施例13),模量和断裂强度达到极小值,分别为213MPa和10.2MPa。同时从实施例11到实施例15,随着PBS加入量的增加,流延膜的断裂伸长率和断裂能表现为持续的增大,当PBS的质量分数为50%(实施例15)时,断裂伸长率和断裂能分别达到162%和37.5MJ/m³,分别是未加PBS(对比例4)流延膜的26倍和25倍,表现出了良好的增韧效果,有利于拓宽工业应用范围。

[0131] 表1制备流延膜的加工工艺条件

[0132]

样品	温度(°C)			螺杆转数 (rpm)	熔体温度 (°C)
	区 1	区 2-3	模具		
对比例 3	150	160	160	20	~168
实施例 6	150	160	160	20	~168
实施例 7	150	160	160	20	~168
实施例 8	150	160	160	20	~168
实施例 9	150	160	160	20	~168
实施例 10	150	160	160	20	~168
对比例 4	150	160	160	20	~170
实施例 11	150	160	160	20	~170
实施例 12	150	160	160	20	~170
实施例 13	150	160	160	20	~170
实施例 14	150	160	160	20	~170
实施例 15	150	160	160	20	~170

[0133] 表2对比例3和实施例6-10的流延膜拉伸性能

样品	样品组成	组成比例 (质量比)	拉伸性能 (MD)			
			模量 (MPa)	断裂强度 (MPa)	断裂延伸率 (%)	断裂能 (MJ/m ³)
对比例 3	TPS/CAB	40/60	400	8.6	3	0.14
[0134] 实施例 6	实施例 4/PBS	90/10	337	7.6	4	0.24
实施例 7	实施例 4/PBS	80/20	207	5.0	9	0.44
实施例 8	实施例 4/PBS	70/30	52.9	4.0	75	2.3
实施例 9	实施例 4/PBS	60/40	261	20.0	160	24.5
实施例 10	实施例 4/PBS	50/50	337	27.2	218	45.1

[0135] 注:实施例4为质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物;PBS为生物降解脂肪族聚酯。

[0136] 表3对比例4和实施例11-15的流延膜拉伸性能

样品	样品组成	组成比例 (质量比)	拉伸性能 (MD)			
			模量 (MPa)	断裂强度 (MPa)	断裂延伸率 (%)	断裂能 (MJ/m ³)
对比例 4	TPS/CAB	20/80	945	19.9	6	1.46
[0137] 实施例 11	实施例 5/PBS	90/10	922	20.6	12	2.48
实施例 12	实施例 5/PBS	80/20	675	16.0	39	5.74
实施例 13	实施例 5/PBS	70/30	213	10.2	118	10.5
实施例 14	实施例 5/PBS	60/40	341	19.8	108	18.1
实施例 15	实施例 5/PBS	50/50	511	26.9	162	37.5

[0138] 注:实施例5为质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物;PBS为生物降解脂肪族聚酯。

[0139] 【对比例5】

[0140] 将实施例1所制备的TPS与Bionolle[®] MD 1001PBS按照50:50(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒,作为对比例。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,在美国Thermo Fisher Scientific Inc.制造的HAAKE[™] Rheomex OS单螺杆挤出机上制备成流延膜,该挤出机的螺杆直径为19mm,长径比为25,配备3:1标准计量螺杆,该单挤出机由HAAKE[™] PolyLab[™] OS转矩流变仪平台控制。该挤出机共有三个加热段,从进料口到出口分别编号为1-3,加热温度分别设为150℃,160℃和160℃,并且配置了宽度为150mm,开口高度为0.6mm的流延口模,口模温度设为160℃,通过后续三个20℃导辊的牵伸和拉伸制备薄膜。通过调节导辊转速,流延膜的厚度控制在60μm左右,均匀薄膜。将该薄膜进行了上文所述的拉伸实验。

[0141] 【对比例6】

[0142] 将Eastman[™] CAB-381-0.5与Bionolle[®] MD 1001PBS按照50:50(质量比)的比例,混合后在深圳牧人王公司的SM-168S型自动和面机中充分搅拌混合均匀。用美国Thermo Fisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,长径比40)挤出造粒,作为对比例。该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1-11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热,挤出机2-11段的温度分别设为:140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。将已经混合好的原料由挤出机附带的体积式加料器投喂至挤出机第1段,该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出,经过1.5m的风冷传送带,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,在60℃真空干燥箱中抽4小时后,在美国Thermo Fisher Scientific Inc.制造的HAAKE[™] Rheomex OS单螺杆挤出机上制备成流延膜,该挤出机的螺杆直径为19mm,长径比为25,配备3:1标准计量螺杆,该单挤出机由HAAKE[™] PolyLab[™] OS转矩流变仪平台控制。该挤出机共有三个加热段,从进料口到出口分别编号为1-3,加热温度分别设为160℃,170℃和170℃,并且配置了宽度为150mm,开口高度为0.6mm的流延口模,口模温度设为170℃,通过后续三个20℃导辊的牵伸和拉伸制备薄膜。通过调节导辊转速,流延膜的厚度控制在60μm左右,均匀薄膜。将该薄膜进行了上文所述的拉伸实验。

[0143] 实施例10,15和对比例5-6的薄膜拉伸数据(纵向,Machine Direction,MD)列于表4。从表中可以看出,在对比例5薄膜中纯TPS与PBS以50/50的比例二元共混薄膜的模量和强度分别只有120MPa和16.0MPa,均远低于类似比例下的含CAB的薄膜,但是其断裂伸长率达到410%,远远高于其余含CAB的薄膜。而对比例6的薄膜的强度达到33.0MPa高于其余含TPS的样品,但是其断裂伸长率只有93%,是这几个样品中最小的。从表4可知,在TPS/CAB/PBS三元共混薄膜中,除了PBS的增韧作用以外,TPS可以起到保持材料断裂伸长率的效果,而CAB则起到增加薄膜强度的效果。并且三元共混的另一个“意外”的效果表现在,在这几个样品范围内,三元共混物薄膜的弹性模量均高于任一二元共混物薄膜。

[0144] 表4实施例10,15和对比例5-6的流延膜拉伸性能

样品	样品组成	组成比例 (质量比)	拉伸性能 (MD)		
			模量 (MPa)	断裂强度 (MPa)	断裂延伸率 (%)
[0145] 实施例 10	实施例 4/PBS	50/50	337	27.2	218
实施例 15	实施例 5/PBS	50/50	511	26.9	162
对比例 5	TPS /PBS	50/50	120	16.0	/
对比例 6	CAB/PBS	50/50	333	/	93

[0146] 注:实施例4为质量含量比为40/60的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物;实施例5为质量含量比为20/80的TPS/CAB热塑性聚多糖共混物;PBS为生物降解脂肪族聚酯。

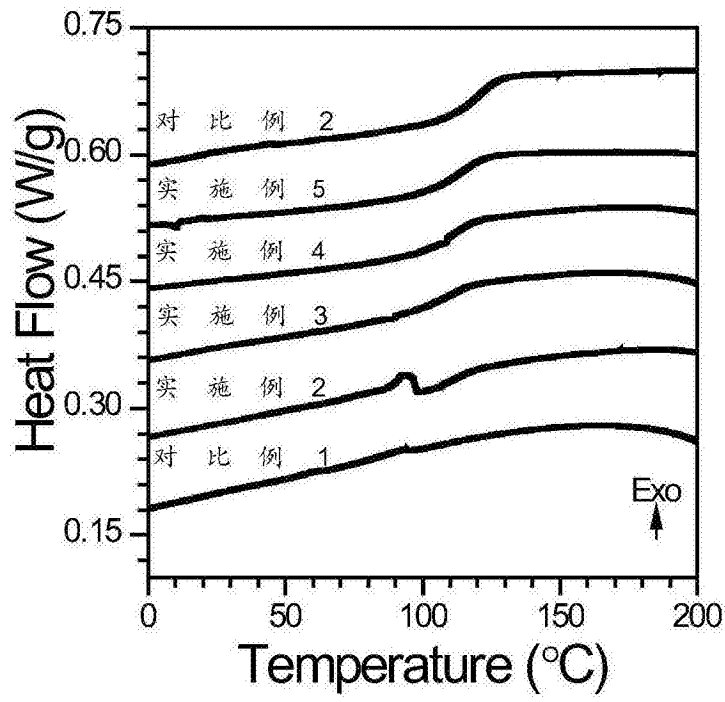


图1

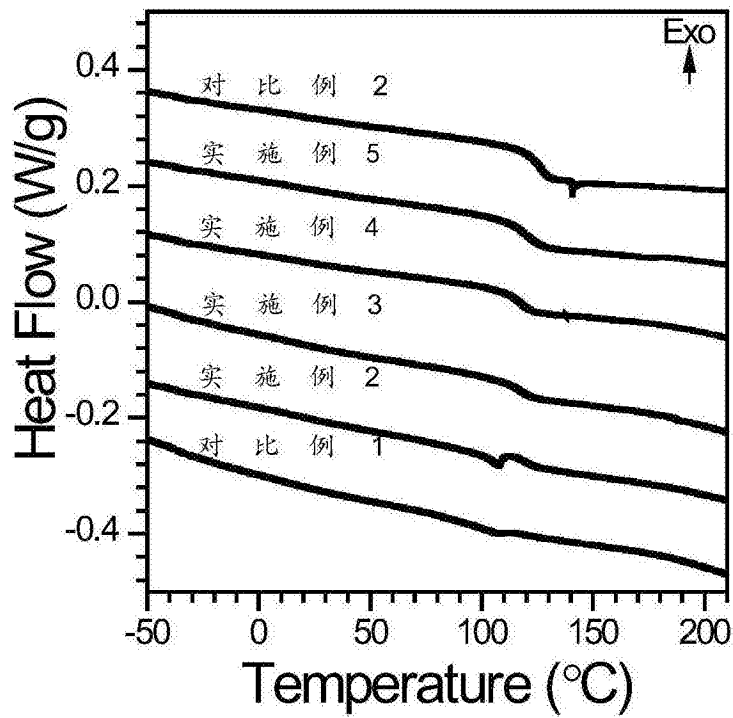


图2

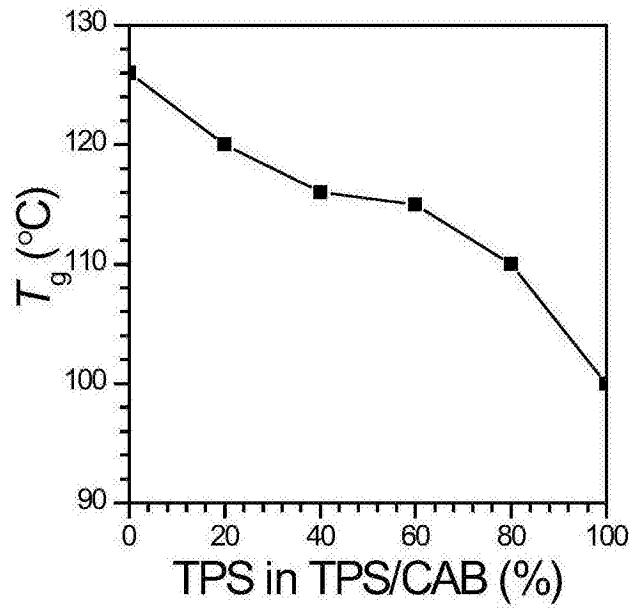


图3

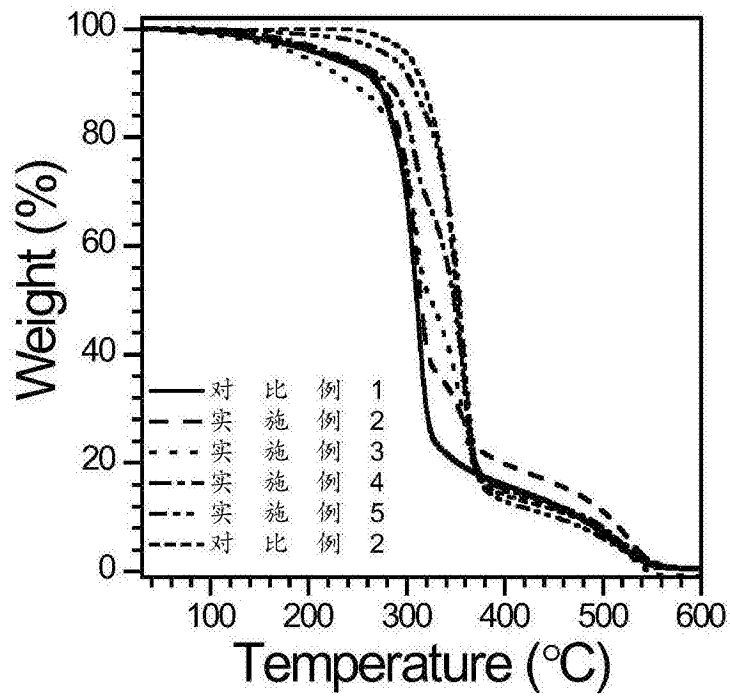


图4

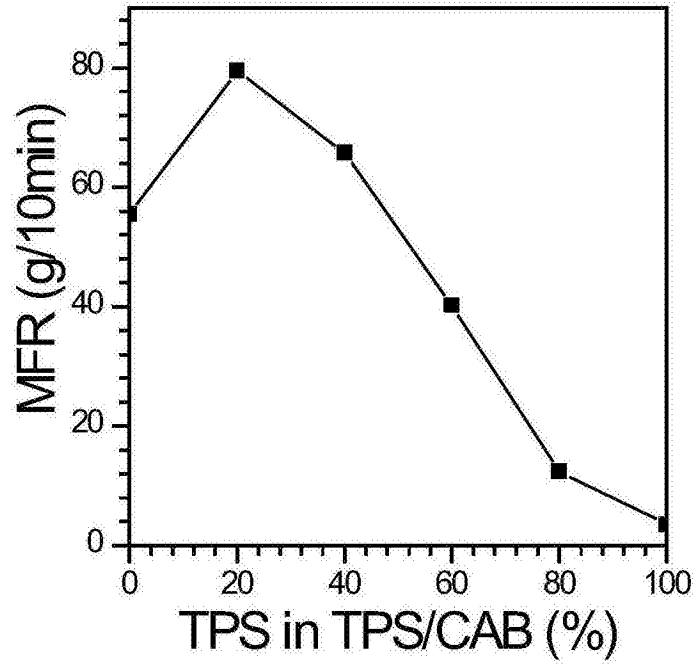


图5

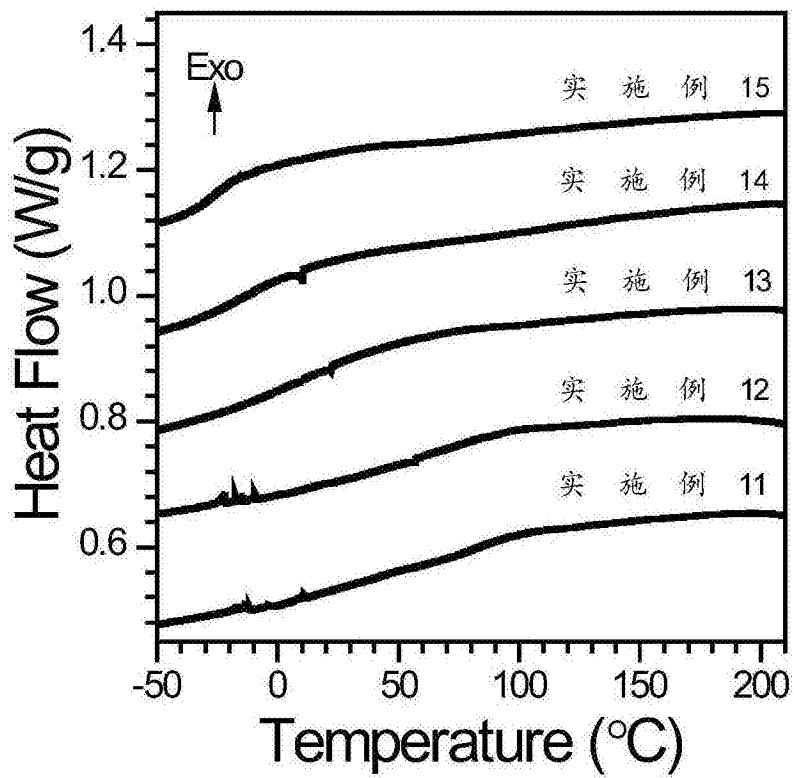


图6

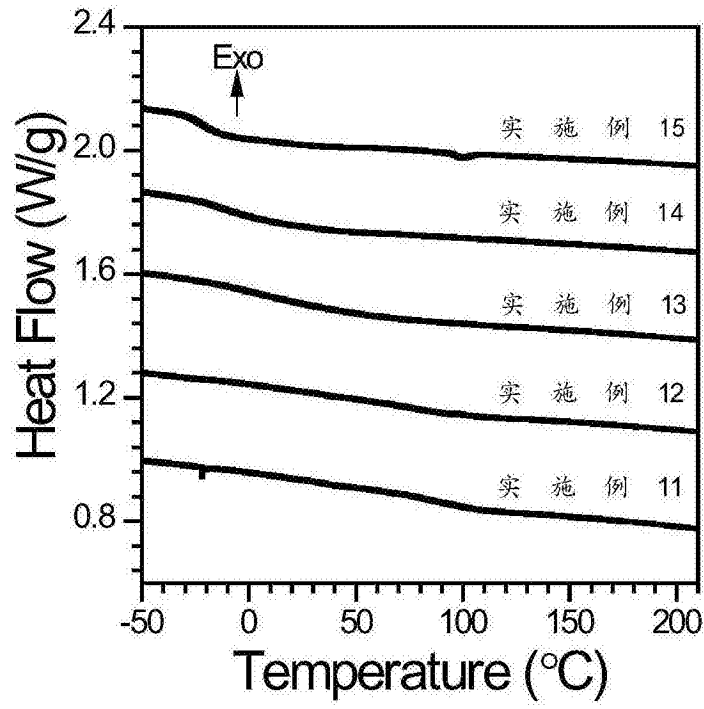


图7

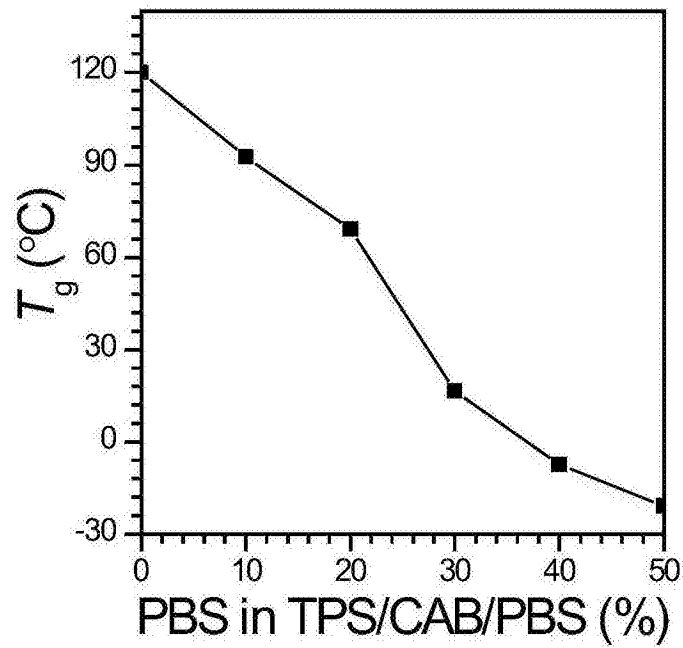


图8

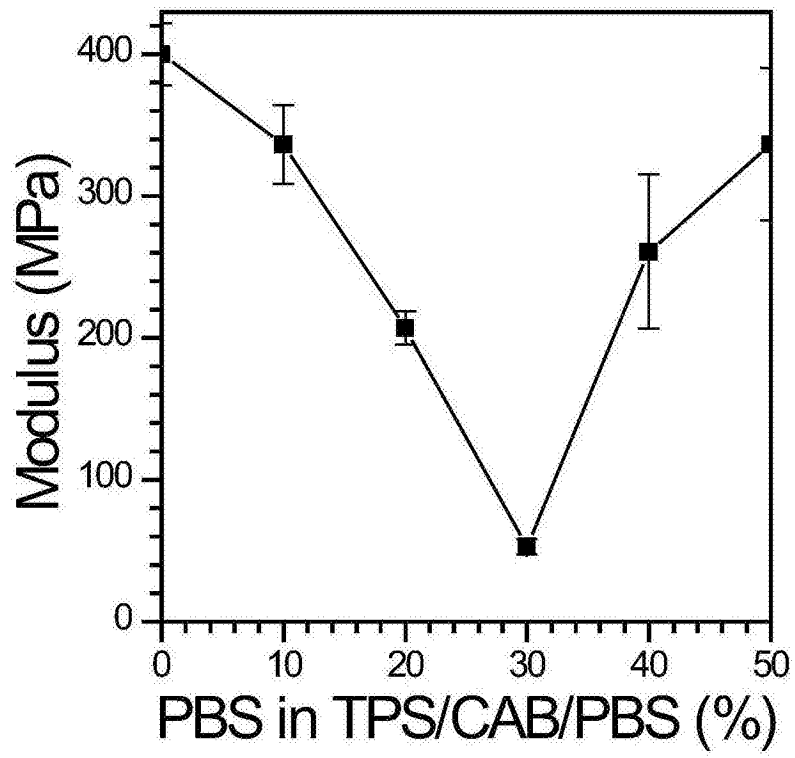


图9

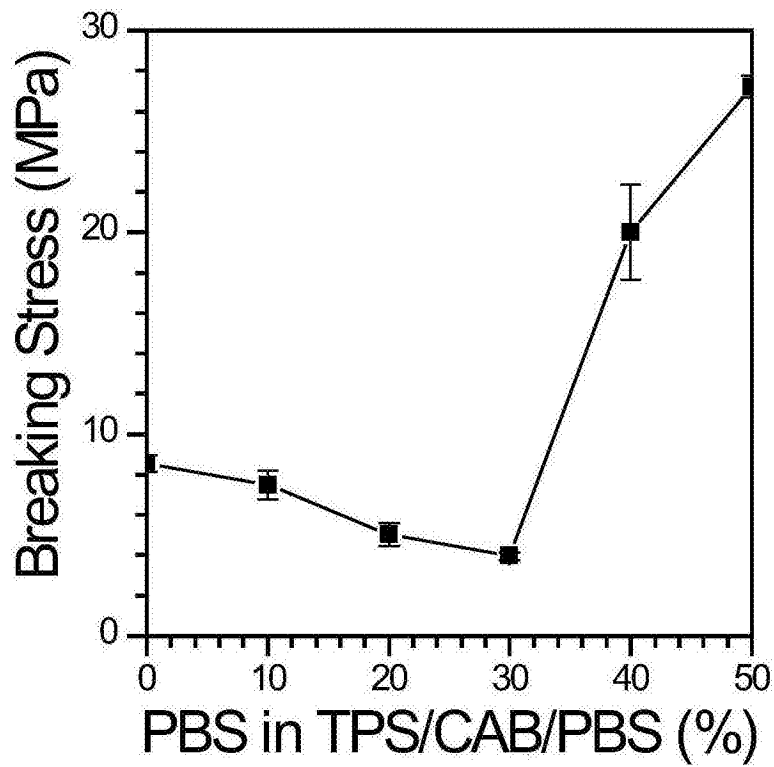


图10

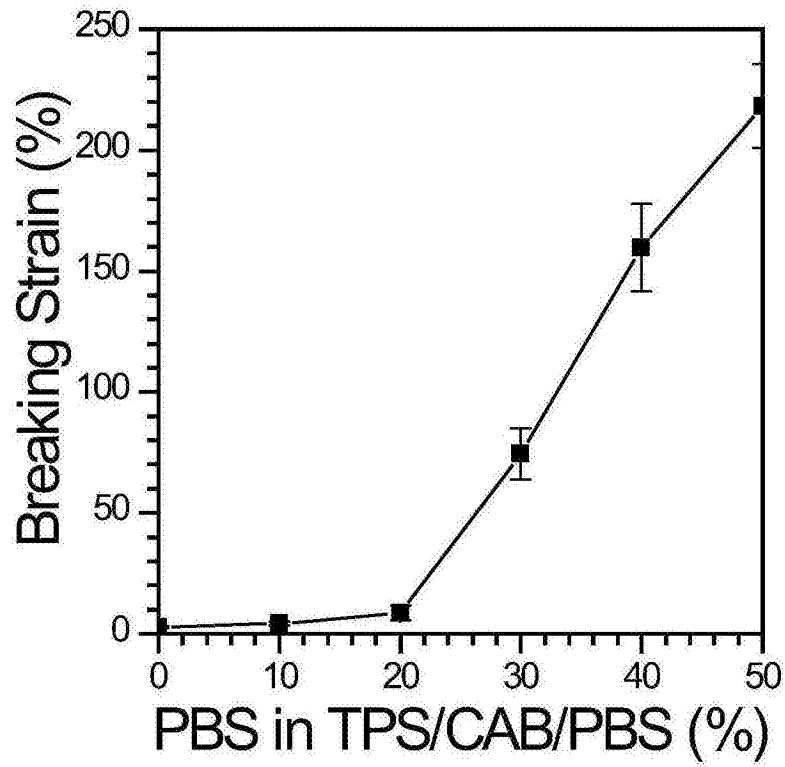


图11

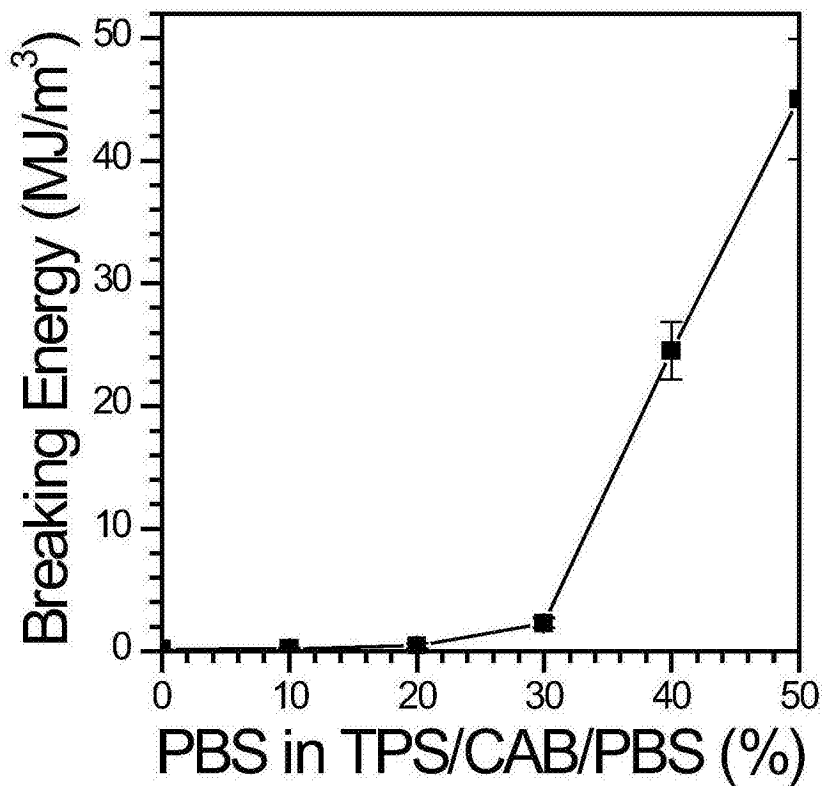


图12

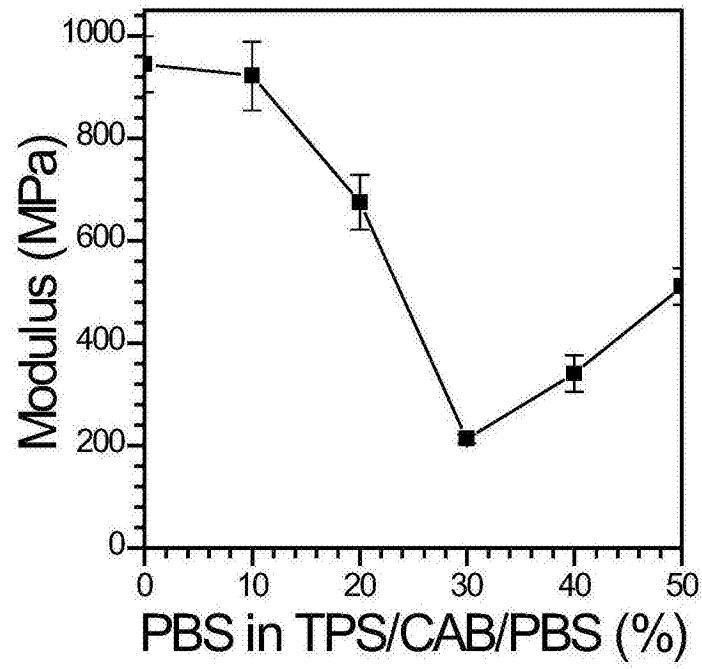


图13

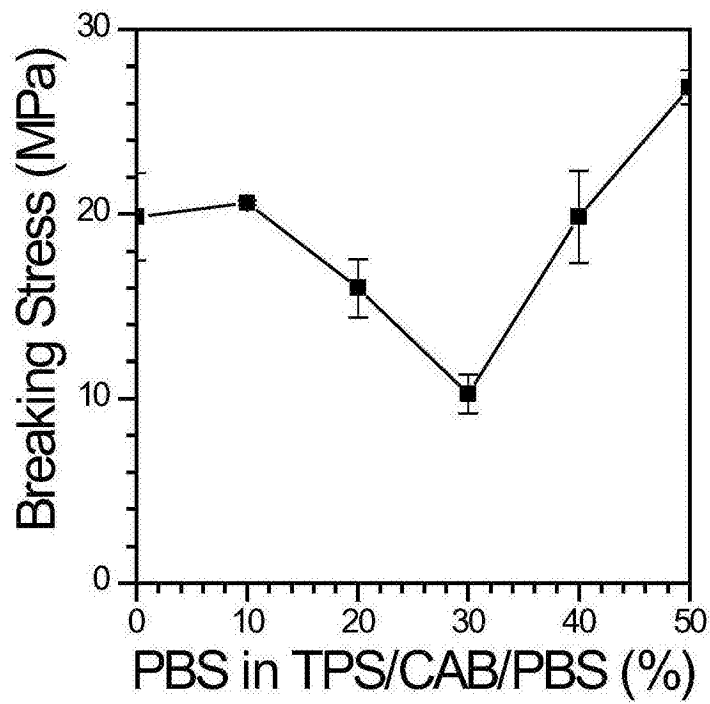


图14

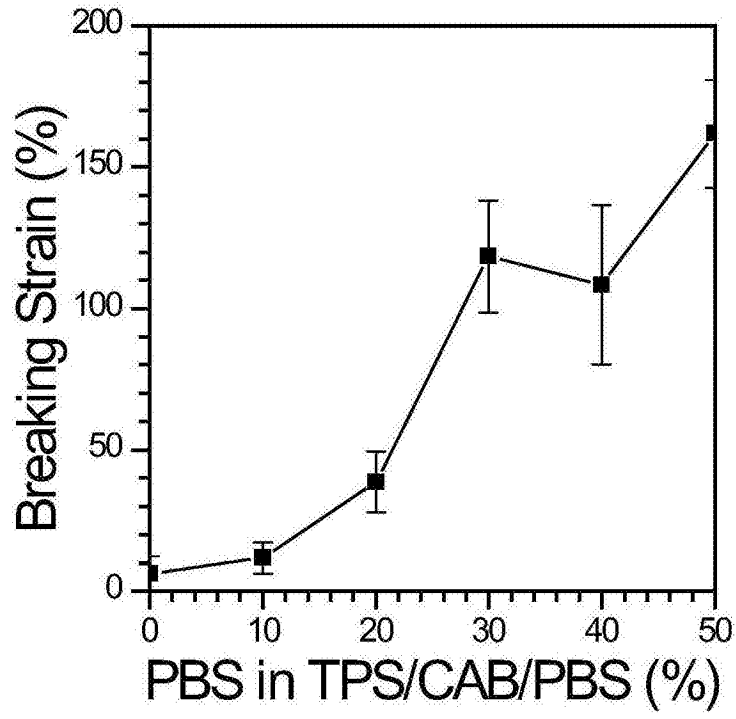


图15

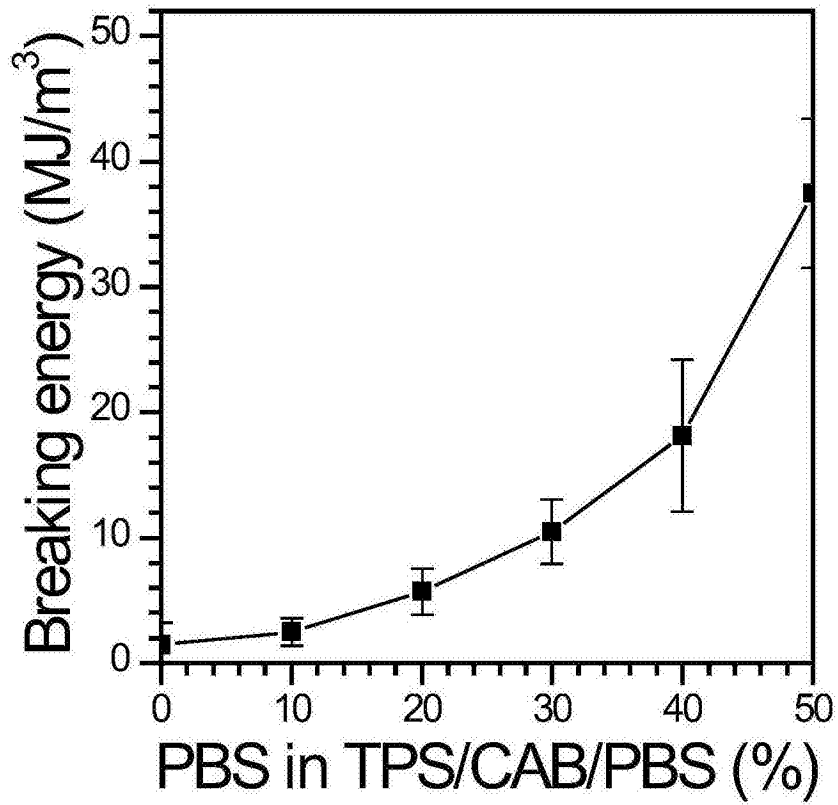


图16