



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105415828 B

(45)授权公告日 2017.08.08

(21)申请号 201510419877.9

C08L 51/02(2006.01)

(22)申请日 2015.07.17

C08L 23/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 53/02(2006.01)

申请公布号 CN 105415828 A

C08L 51/08(2006.01)

(43)申请公布日 2016.03.23

(56)对比文件

(73)专利权人 湖南工业大学

US 2008038560 A1,2008.02.14,

地址 412008 湖南省株洲市天元区泰山西
路88号

CN 104553212 A,2015.04.29,

审查员 聂萍萍

(72)发明人 陈一

(51)Int.Cl.

B32B 27/08(2006.01)

B32B 27/18(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

C08L 67/04(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

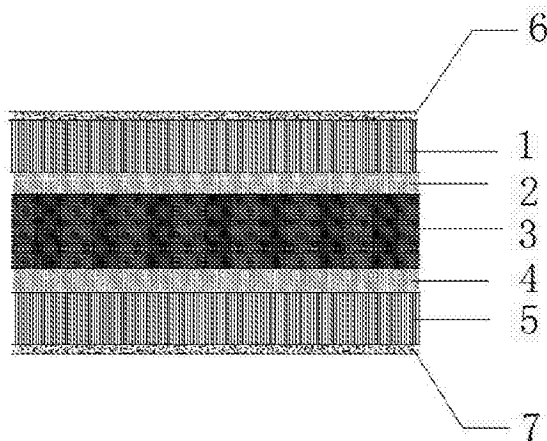
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种弹性阻隔环保复合膜

(57)摘要

本发明涉及一种弹性阻隔环保复合膜,由多层复合而成,依次包括底层淀粉弹性膜、中间层聚乳酸强度弹性膜,外层淀粉弹性膜。其特征还包括:底层淀粉弹性膜和中间层聚乳酸强度弹性膜、中间层聚乳酸强度弹性膜和外层淀粉弹性膜中间均有无机纤维涂层,底层淀粉弹性膜和外层淀粉弹性膜外喷涂有超疏水涂层。该复合膜具有优异的强度、一定弹性及良好的隔热防水性,且可阻燃,可运用与高档膜包装领域。



1. 一种弹性阻隔环保复合膜,由多层复合而成,依次包括底层淀粉弹性膜、中间层聚乳酸强度弹性膜,外层淀粉弹性膜;

其特征还包括:底层淀粉弹性膜和中间层聚乳酸强度弹性膜、中间层聚乳酸强度弹性膜和外层淀粉弹性膜中间均有无机纤维涂层,底层淀粉弹性膜和外层淀粉弹性膜外喷涂有超疏水涂层;

其特征还包括:所述底层淀粉弹性膜和外层淀粉弹性膜是以热塑性淀粉、热塑性弹性体、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、八臂马来酸酐POSS为主要原料,加入少量助剂包括抗氧化剂、防水剂挤出成膜,主料中热塑性淀粉的质量分数介于45-60%之间,热塑性弹性体的质量分数介于25-40%之间,淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的质量分数介于10-20%之间,八臂马来酸酐POSS的质量分数介于2-4%之间,加入抗氧化剂和防水剂的用量均为主料总质量的1-3%之间;

其特征还包括:所述中间层聚乳酸强度弹性膜以聚乳酸、增韧组分、弹性组分、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯为主要原料,加入少量助剂包括抗氧化剂、防水剂挤出成膜,主料中聚乳酸的质量分数介于45-60%之间,增韧组分的质量分数介于25-40%之间,弹性组分的质量分数介于10-20%之间,淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的质量分数介于2-4%之间,加入抗氧化剂和防水剂的用量均为主料总质量的1-3%之间;

其特征还包括:所述底层淀粉弹性膜与中间层聚乳酸强度弹性膜,中间层聚乳酸强度弹性膜与外层淀粉弹性膜之间均以无机纤维涂层粘合,边缘通过热熔胶热封。

2. 如权利要求1所述的一种弹性阻隔环保复合膜,其特征在于:所述底层淀粉弹性膜、外层淀粉弹性膜的厚度介于0.2-0.4mm之间,中间层聚乳酸强度弹性膜的厚度介于0.25-0.5mm之间,无机纤维涂层的厚度介于0.1-0.2mm之间。

一种弹性阻隔环保复合膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种膜的制备方法,尤其涉及一种具有一定回弹性、良好的强度且具有良好防水、隔热特性的环保复合膜的制备方法。

背景技术

[0002] 塑料材料虽然拥有较优异的性能和广泛的适用性,但其来源于石油产品且无法降解,在资源危机和环境污染越发严重的今天,寻找性能优良且可再生的替代材料则成为目前材料领域研究的重中之重。

[0003] 目前,包装用膜用量越来越大,而广泛采用的塑料膜如PE膜、PP膜、PET膜等虽然具有良好的力学性能,且制备简易,但无法降解,造成了严重的白色污染。

[0004] 在可降解材料中,淀粉因其便宜的价格和广泛的来源已被深入研究并通过改性与复合制备了多种生活与工业用品,如淀粉基膜、淀粉餐具等。但淀粉有其天然的缺陷,它的力学性能差,性能不稳定,只能运用于对力学性能要求低的领域。而聚乳酸的出现改变了这一现状。聚乳酸(PLA)是脂肪族聚酯,以乳酸(2-羟基丙酸)为基本结构单元。PLA可通过发酵玉米等天然原料制得,也可采用乳酸缩聚制得。PLA及其终端产品可在堆肥条件下自然分解成为CO₂和水,降低了固体废弃物排放量,是一种绿色环保的生物来源材料。聚乳酸虽然具有良好的生物可降解性,可加工性,优良的力学性能,但是其性脆易碎,缺乏弹性和柔韧性,很大程度上限制了聚乳酸膜的应用。

[0005] 就膜需要而言,除了对力学性能有较高要求外,在某些特殊领域还提出了功能性的要求,如在食品药品包装领域需要防水、隔气、抗菌、防锈等,单纯的可降解材料膜很难实现功能化。采用多层共挤出的方式制备性能优异的多功能膜是一种在薄膜制备领域常见的手段,如CN104191584A公开的一种医用多层共挤膜制造方法,通过内封层、核心层和耐温层的复合,为膜提供了良好的力学与耐热性能。CN103481616A公开了一种防静电多层共挤膜及其制备方法,该复合膜采用多种阻隔抗静电材料有机搭配熔融共挤成膜使得复合膜具有了优异的强度及阻隔抗静电性。

[0006] 通过多层配合的方式,结合不同层的特性叠加,来实现包括更好的强度、韧性、或其他的功能性如弹性、阻隔性、阻燃性等无疑是一种非常简单而实用的方法。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了单层可降解膜强度差、无弹性、且无法实现阻隔性的缺陷,提供一种具有优异强度、回弹性且可实现阻隔、防水、阻燃的复合膜的制备方法。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0009] 一种弹性阻隔环保复合膜,由多层复合而成,依次包括底层淀粉弹性膜、中间层聚乳酸强度弹性膜,外层淀粉弹性膜。其特征还包括:底层淀粉弹性膜和中间层聚乳酸强度弹性膜、中间层聚乳酸强度弹性膜和外层淀粉弹性膜中间均有无机纤维涂层,底层淀粉弹性膜和外层淀粉弹性膜外喷涂有超疏水涂层。

[0010] 进一步,所述底层淀粉弹性膜和外层淀粉弹性膜是以热塑性淀粉、热塑性弹性体、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、POSS接枝马来酸酐为主要原料,加入少量助剂包括抗氧化剂、防水剂挤出成膜。主料中热塑性淀粉的质量分数介于45-60%之间,热塑性弹性体的质量分数介于25-40%之间,淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的质量分数介于10-20%之间,POSS接枝马来酸酐的质量分数介于2-4%之间。加入抗氧化剂和防水剂的用量均为主料总质量的1-3%之间。

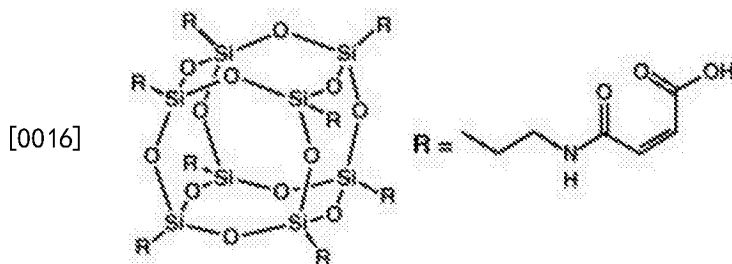
[0011] 其中,所述热塑性淀粉为以甘油等塑化剂塑化的天然淀粉,天然淀粉可为玉米淀粉、木薯淀粉中的一种。塑化剂用量为天然淀粉质量的20-35%。优选的,天然淀粉选择木薯淀粉,塑化剂选择甘油,甘油质量为木薯淀粉的30%。

[0012] 其中,所述热塑性弹性体为热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、热塑性聚烯烃(TPO)、或EVA弹性体。优选的,选择EVA弹性体。

[0013] 其中,所述淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率介于45%-65%之间。

[0014] 其中,所述八臂马来酸酐POSS为POSS的接枝物。

[0015] 多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)是一种具有八面体笼状结构的硅氧结构,POSS在笼状结构的角落上存在8个可进行改性的基团R。本发明中所涉及的八臂马来酸酐POSS的分子结构式为:



[0017] 其中,所述抗氧化剂为264,BHT,168,1010中的一种或几种任意比例混合,防水剂为硬酯酸钙。

[0018] 其加工方法为:

[0019] (1) 将所有原料均于50度下真空干燥24小时,备用;

[0020] (2) 将热塑性淀粉、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、POSS接枝马来酸酐高速共混后,熔融挤出,切粒得到母料A,其熔融挤出温度为140-160度,螺杆转速为150-200rad/min,停留时间为1-2分钟;

[0021] (3) 将母料A与热塑性弹性体、抗氧化剂、防水剂高速共混后,通过熔融共混挤出成膜,其熔融挤出温度为160-180度,螺杆转速为100-150rad/min,停留时间为2-3分钟。

[0022] 进一步,所述中间层聚乳酸强度弹性膜以聚乳酸、增韧组分、弹性组分、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸为主要原料,加入少量助剂包括抗氧化剂、防水剂挤出成膜。主料中聚乳酸的质量分数介于45-60%之间,增韧组分的质量分数介于25-40%之间,弹性组分的质量分数介于10-20%之间,甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸的质量分数介于2-4%之间。加入抗氧化剂和防水剂的用量均为主料总质量的1-3%之间。

[0023] 其中,所述聚乳酸为聚L-乳酸,聚D-乳酸、或聚L、D-乳酸组合物。其相对分子质量介于200000-500000,优选的,选择300000-400000。

[0024] 其中,所述增韧组分为乙烯丙烯酸共聚物、醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙烯丙烯

酸共聚物(EAA)中的一种。

[0025] 其中,所述弹性组分为热塑性硫化橡胶(TPV)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)或乙烯-辛烯共聚物(POE)中的一种。

[0026] 其中,所述甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸的接枝度介于介于0.8%-2%之间其中,所述抗氧剂为264,BHT,168,1010中的一种或几种任意比例混合。防水剂为硬酯酸钙。

[0027] 其加工方法为:将聚乳酸、增韧组分、弹性组分、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸、抗氧剂、防水剂高速共混后,通过熔融共混挤出成膜,其熔融挤出温度为160-180度,螺杆转速为100-150rad/min,停留时间为2-3分钟。

[0028] 进一步,所述无机纤维涂层为为将预先经特殊工艺制造加工的无机超细纤维棉与特有水基性粘接剂混合,经喷涂后自然干燥后形成具有一定强度和厚度的无接缝、整体稳定密闭的喷涂层。该喷涂层呈现弹性的自然纹理和纤维质地,具有保温隔热、减振隔音、隔绝水汽和防火的效果。

[0029] 进一步,所述超疏水涂层为一种可使得水滴在其上产生高接触角并易于滚落的新型涂层材料,如某些具有特殊结构的纳米物质。可使用市面上已有的超疏水涂层,如杜邦公司的TeflonAF超疏水涂层材料,国内也多家企业生产,也可使用国内专利如CN 101522822A记录的超疏水涂层的制备方法来制备。

[0030] 进一步,所述底层淀粉弹性膜与中间层聚乳酸强度弹性膜,中间层聚乳酸强度弹性膜与外层淀粉弹性膜之间均以无机纤维涂层粘合,边缘通过热熔胶热封。

[0031] 进一步,所述底层淀粉弹性膜、外层淀粉弹性膜的厚度介于0.2-0.4mm之间,中间层聚乳酸强度弹性膜的厚度介于0.25-0.5mm之间,无机纤维涂层的厚度介于0.1-0.2mm之间。

附图说明

[0032] 图1为实施例1的截面结构示意图。

[0033] 图2为实施例2的截面结构示意图。

[0034] 具体实施方式 [0030] 以下将详细描述本发明的示例性实施方法。但这些实施方法仅为示范性目的,而本发明不限于此。

[0035] 实施例1

[0036] 参照图1,一种弹性阻隔环保复合膜,由多层复合而成,依次包括底层淀粉弹性膜1、中间层聚乳酸强度弹性膜3,外层淀粉弹性膜5。其特征还包括:底层淀粉弹性膜和中间层聚乳酸强度弹性膜中间设有无机纤维涂层2、中间层聚乳酸强度弹性膜和外层淀粉弹性膜中间设有无机纤维涂层4,底层淀粉弹性膜1和外层淀粉弹性膜5外喷涂有超疏水涂层6和7。

[0037] 所述底层淀粉弹性膜1和外层淀粉弹性膜5是以热塑性淀粉、热塑性聚氨酯弹性体、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、八臂马来酸酐POSS为主要原料,加入少量助剂包括抗氧剂、防水剂挤出成膜。主料中热塑性淀粉的质量分数为52%,热塑性聚氨酯弹性体的质量分数为35%,淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的质量分数为11%,八臂马来酸酐POSS的质量分数为3%。加入抗氧剂和防水剂的用量均为主料总质量的2%。

[0038] 其中,所述热塑性淀粉为为以甘油为塑化剂塑化的木薯淀粉,甘油用量为木薯淀粉质量的30%。

[0039] 其中,所述淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为52%。

[0040] 其中,所述抗氧剂为264,防水剂为硬酯酸钙。

[0041] 其加工方法为:(1)将所有原料均于50度下真空干燥24小时,备用;(2)将热塑性淀粉、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、八臂马来酸酐POSS高速共混后,熔融挤出,切粒得到母料A,其熔融挤出温度为140-160度,螺杆转速为180rad/min,停留时间为1.5分钟;

[0042] (3)将母料A与热塑性弹性体、抗氧剂、防水剂高速共混后,通过熔融共混挤出成膜,其熔融挤出温度为160-180度,螺杆转速为120rad/min,停留时间为2.5分钟。

[0043] 所述中间层聚乳酸强度弹性膜3以聚乳酸、EAA、SBS、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸为主要原料,加入少量助剂包括抗氧剂、防水剂挤出成膜。主料中聚乳酸的质量分数为50%,EAA的质量分数为32%,SBS的质量分数为15%,甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸的质量分数为3%。加入抗氧剂和防水剂的用量均为主料总质量的2%。

[0044] 其中,所述聚乳酸为聚L-乳酸,其相对分子质量介于300000-400000之间;所述甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸的接枝度介于1.4%;所述抗氧剂为抗氧剂BHT,防水剂为硬酯酸钙。

[0045] 其加工方法为:将聚乳酸、增韧组分、弹性组分、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸、抗氧剂、防水剂高速共混后,通过熔融共混挤出成膜,其熔融挤出温度为160-180度,螺杆转速为120rad/min,停留时间为2.5分钟。

[0046] 所述无机纤维涂层为为将预先经特殊工艺制造加工的无机超细纤维棉与特有水基性粘接剂混合,经喷涂后自然干燥后形成的喷涂层。

[0047] 所述超疏水涂层6、7采用杜邦公司的Teflon AF超疏水涂层。

[0048] 所述底层淀粉弹性膜1与中间层聚乳酸强度弹性膜3,中间层聚乳酸强度弹性膜3与外层淀粉弹性膜5之间均以无机纤维涂层粘合,边缘通过热熔胶热封。

[0049] 所述底层淀粉弹性膜1、外层淀粉弹性膜5的厚度为0.3mm,中间层聚乳酸强度弹性膜3的厚度为0.35mm,无机纤维涂层2、4的厚度为0.15mm。

[0050] 实施例2

[0051] 参照图2,一种弹性阻隔环保复合膜,由多层复合而成,依次包括底层淀粉弹性膜1'、中间层聚乳酸强度弹性膜3',外层淀粉弹性膜5'。其特征还包括:底层淀粉弹性膜和中间层聚乳酸强度弹性膜中间设有无机纤维涂层2'、中间层聚乳酸强度弹性膜和外层淀粉弹性膜中间设有无机纤维涂层4',底层淀粉弹性膜1'和外层淀粉弹性膜5'外喷涂有超疏水涂层6'和7'。

[0052] 所述底层淀粉弹性膜1'和外层淀粉弹性膜5'是以热塑性淀粉、EVA、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、八臂马来酸酐POSS为主要原料,加入少量助剂包括抗氧剂、防水剂挤出成膜。主料中热塑性淀粉的质量分数为55%,EVA的质量分数为30%,淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的质量分数为12%,八臂马来酸酐POSS的质量分数为3%。加入抗氧剂和防水剂的用量均为主料总质量的2%。

[0053] 其中,所述热塑性淀粉为为以甘油为塑化剂塑化的木薯淀粉,甘油用量为木薯淀粉质量的30%。

[0054] 其中,所述淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为58%。

[0055] 其中,所述抗氧剂为264,防水剂为硬酯酸钙。

[0056] 其加工方法为：(1) 将所有原料均于50度下真空干燥24小时，备用；(2) 将热塑性淀粉、淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯、八臂马来酸酐POSS高速共混后，熔融挤出，切粒得到母料A，其熔融挤出温度为140-160度，螺杆转速为180rad/min，停留时间为1.5分钟；

[0057] (3) 将母料A与热塑性弹性体、抗氧化剂、防水剂高速共混后，通过熔融共混挤出成膜，其熔融挤出温度为160-180度，螺杆转速为120rad/min，停留时间为2.5分钟。

[0058] 所述中间层聚乳酸强度弹性膜3' 以聚乳酸、EVA、POE、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸为主要原料，加入少量助剂包括抗氧化剂、防水剂挤出成膜。主料中聚乳酸的质量分数为50%，EVA的质量分数为32%，POE的质量分数为15%，甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸的质量分数为3%。加入抗氧化剂和防水剂的用量均为主料总质量的2%。

[0059] 其中，所述聚乳酸为聚L-乳酸，其相对分子质量介于250000-350000之间；所述甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸的接枝度为1.2%；所述抗氧化剂为抗氧化剂BHT，防水剂为硬酯酸钙。

[0060] 其加工方法为：将聚乳酸、增韧组分、弹性组分、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸、抗氧化剂、防水剂高速共混后，通过熔融共混挤出成膜，其熔融挤出温度为160-180度，螺杆转速为120rad/min，停留时间为2.5分钟。

[0061] 所述无机纤维涂层为将预先经特殊工艺制造加工的无机超细纤维棉与特有水基性粘接剂混合，经喷涂后自然干燥后形成的喷涂层。

[0062] 所述超疏水涂层6'、7' 采用杜邦公司的Teflon AF超疏水涂层。

[0063] 所述底层淀粉弹性膜1' 与中间层聚乳酸强度弹性膜3'，中间层聚乳酸强度弹性膜3' 与外层淀粉弹性膜5' 之间均以无机纤维涂层粘合，边缘通过热熔胶热封。

[0064] 所述底层淀粉弹性膜1'、外层淀粉弹性膜5' 的厚度为0.35mm，中间层聚乳酸强度弹性膜3' 的厚度为0.3mm，无机纤维涂层2'、4' 的厚度为0.15mm。

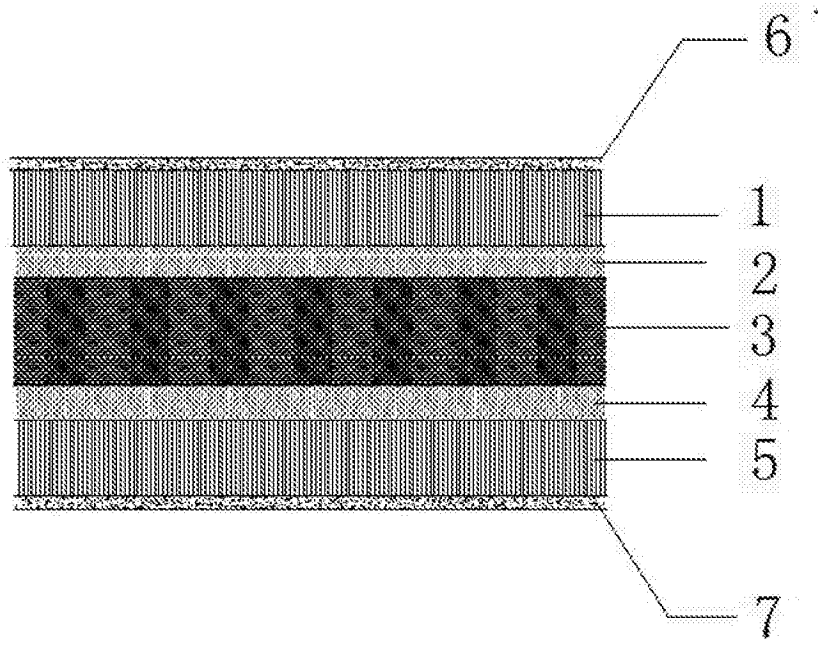


图1

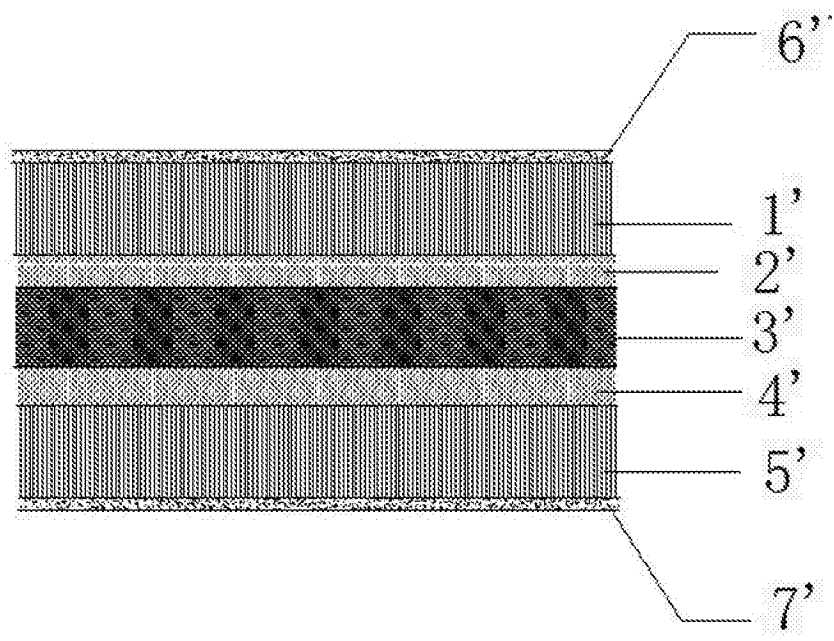


图2