



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111087766 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201811235255.0

(22)申请日 2018.10.23

(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 王洪学 申长江

(51)Int.Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08L 51/08(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

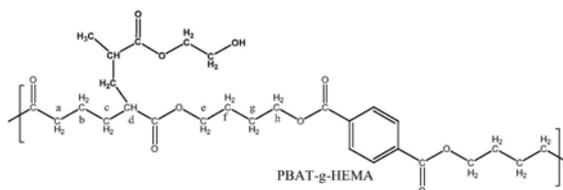
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

热塑性共混物材料及共混物热塑性薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种热塑性共混物材料及共混物热塑性薄膜及其制备方法,主要解决现有技术中热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯相容性差,成膜性差,膜制品拉伸性差而使其应用领域受限的技术问题。本发明通过采用一种热塑性共混物材料,以质量份数计,包括以下组分:(1)90至60份的脂肪族芳香族共聚酯;(2)10至40份的热塑性淀粉;(3)0.1至10份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的技术方案,较好地解决了该问题,可用于热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯共混物薄膜的工业化生产中。



1. 一种热塑性共混物材料,以质量份数计,包括以下组分:

- (1) 90至60份的脂肪族芳香族共聚酯;
- (2) 10至40份的热塑性淀粉;
- (3) 0.1至10份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物。

2. 根据权利要求1中所述的热塑性共混物材料,其特征在于所述的脂肪族芳香族共聚酯包含 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸或 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸衍生物链段、芳香族二酸或芳香族二酸衍生物链段与至少一种脂肪族二醇链段;其中,所述的 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸优选为含有2个到22个主链碳原子的 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸,更优选为1,4-丁二酸、1,6-己二酸和1,8-辛二酸中的至少一种;所述的芳香族二酸优选为对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯和2,6-萘二酸中的至少一种;所述的脂肪族二醇优选为含有2-10个碳原子的二醇,更优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇中的至少一种。

3. 根据权利要求1中所述的热塑性共混物材料,其特征在于所述的热塑性淀粉包括热塑性直链淀粉和热塑性支链淀粉中的一种或者以任意比例组成的混合物。

4. 根据权利要求1中所述的热塑性共混物材料,其特征在于所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的接枝物为极性单体,所述极性单体优选为带有羟基、环氧基、醚键、酯键、肽键、羧基中任意种极性基团的含不饱和碳碳键的化合物中的至少一种;进一步优选为丙烯酸酯类化合物和甲基丙烯酸酯类化合物中的至少一种。

5. 根据权利要求1中所述的热塑性共混物材料,其特征在于所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物,以质量分数计,含有脂肪族芳香族共聚酯90-99.5份,含有接枝的极性单体0.5-10份;所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物优选采用连续熔融反应挤出方法,将所需量的脂肪族芳香族共聚酯、所需量的极性单体在引发剂存在下熔融下进行均匀混合,反应并挤出得到。

6. 一种热塑性共混物材料的制备方法,采用连续熔融共混挤出,将热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物在熔融状态下在双螺杆挤出机中进行均匀混合,挤出,得到所述的热塑性共混物材料;其中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物质量比为(90~60):(10~40):(0.1~10)。

7. 根据权利要求6所述的热塑性共混物材料的制备方法,其特征在于所述的脂肪族芳香族共聚酯包含 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸或 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸衍生物链段、芳香族二酸或芳香族二酸衍生物链段与至少一种脂肪族二醇链段;其中,所述的 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸优选为含有2个到22个主链碳原子的 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸,更优选为1,4-丁二酸、1,6-己二酸和1,8-辛二酸中的至少一种;所述的芳香族二酸优选为对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯和2,6-萘二酸中的至少一种;所述的脂肪族二醇优选为含有2-10个碳原子的二醇,更优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇中的至少一种;所述的热塑性淀粉优选包括热塑性直链淀粉和热塑性支链淀粉中的一种或者以任意比例组成的混合物;所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的接枝物优选为极性单体,所述极性单体更优选为带有羟基、环氧基、醚键、酯键、肽键、羧基中任意种极性基团的含不饱和碳碳键的化合物中的至少一种,所述极性单体进一步优选为丙烯酸酯类化合物和甲基丙烯酸酯类化合物中的至少一种。

8. 一种共混物热塑性薄膜,包括权利要求1~5任一所述的热塑性共混物材料或由权利要求6或7所述的制备方法制得的热塑性共混物材料。

9. 根据权利要求8所述的共混物热塑性薄膜,其特征在于所述热塑性薄膜拉伸强度大于20MPa,断裂延伸率大于450%,断裂能大于20MJ/m<sup>3</sup>。

10. 一种共混物热塑性薄膜的制备方法,采用连续熔融共混挤出,将权利要求1~5任一所述的热塑性共混物材料或由权利要求6或7所述的制备方法制得的热塑性共混物材料在螺杆挤出机中熔化挤出、经模具并经取向拉伸,得到所述的共混物热塑性薄膜。

## 热塑性共混物材料及共混物热塑性薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于脂肪族芳香族共聚酯、热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的共混物材料领域,涉及一种热塑性共混物材料及共混物热塑性薄膜及其制备方法,具体涉及一种脂肪族芳香族共聚酯、热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的热塑性共混物材料及共混物热塑性薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 凭借轻便、耐用、加工性能好等特点,以石油为原料生产的塑料已被广泛应用于各个领域。通用塑料如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等在自然界可长期稳定存在,难以降解,给环境造成了严重的污染。另一方面,石油属于不可再生资源,长期使用会造成资源短缺及加剧气候变化。而生物降解材料在自然环境下可较快降解而成为解决塑料废弃物环境污染问题的有效途径之一。因此,开发出非石油基的全降解塑料对解决白色污染、气候具有重要意义。

[0003] 淀粉因其生物降解性能良好,可再生、来源广泛、价格低廉等有点,成为生物降解材料开发的原料。但是,淀粉是多羟基化合物,其邻近分子间以氢键相互作用形成微晶结构的完整颗粒,故其本身加工和机械性能较差而无法单独作为材料使用。然而,淀粉在增塑剂的作用下,利用高温、高剪切可制备热塑性淀粉作为热塑性塑料材料来使用。但热塑性淀粉却因吸湿性高、制品尺寸稳定性差以及加工过程中抗热能力弱等缺点而受到极大的限制。为了克服这些缺陷,通常将热塑性淀粉与其他不可生物降解树脂进行共混,但现有市场上的淀粉基塑料淀粉含量较低,这大幅增加了淀粉基塑料的生产成本,同时也降低了淀粉基塑料的生物降解性,如接枝改性淀粉增容LLDPE/淀粉共混体系【李晓,袁惠根,《合成树脂及塑料》,1996】,丙烯酸接枝聚乙烯增容LLDPE/淀粉共混体系【李晓,袁惠根,《中国塑料》,1999】。

[0004] 鉴于不可生物降解树脂的加入会降低淀粉基塑料的降解性能,将其他可降解树脂与热塑性淀粉(TPS)共混可以解决这一问题,如TPS/PBAT(聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯)【李旭娟,钟淦基,冉蓉等,《中国塑料》,2014】、TPS/PBS(聚丁二酸丁二醇酯)【宋聪雨,王佩璋,程希,《中国塑料》,2006】、TPS/PLA(聚乳酸)【沈子铭,张伟阳,袁龙等,《塑料工业》,2014】、TPS/PCL【李守海,储富祥,王春鹏等,《现代化工》,2009】。由于添加的可降解树脂一般都属于低极性物质,而热塑性淀粉具有较高的极性,二者之间的相容性差,这也是导致淀粉基塑料中淀粉含量较低、性能较差的主要原因。为了克服和解决这一问题,可以对淀粉进行适当的改性处理,也可以对通用树脂进行改性,还可以选用适当的增容剂,降低两相间的界面张力,有效地提高热塑性淀粉与另一通用树脂之间的界面结合力,改善共混材料的热性能、力学性能和降解性能。

[0005] 本发明选择将可生物降解树脂脂肪族芳香族共聚酯进行接枝,引入羟基或环氧基团等极性基团,将接枝聚合物作为增容剂,提高TPS与上述可生物降解树脂间的相容性。现有技术则是将含有羟基或环氧基团的单体直接作为增容剂,添加到TPS与可生物降解树脂

中在共混的同时增强两相间的作用力，“一步法”得到TPS与可生物降解树脂的共混物【CN 101353400 A】。与现有技术不同之处在于本发明首先将含有羟基或环氧基的单体通过接枝反应引入可生物降解树脂主链上作为增容剂，随后添加到TPS与可生物降解树脂中进行共混挤出，“两步法”得到TPS与可生物降解树脂的共混物。本发明的优势在于在低接枝率的条件下得到性能比“一步法”好的多的薄膜，提高增容剂增容的效率，防止游离的增容剂只作用于TPS之间，而接枝的增容剂主链与可生物降解树脂相同，羟基或环氧基侧基可以与TPS相互作用或者反应，存在于TPS与可生物降解共聚酯的交界面，在TPS与可生物降解树脂之间起到桥梁作用，增加两相的相容性以提高成膜性及力学性能。

[0006] 本发明公布了一种脂肪族芳香族共聚酯、热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物的组成及制备方法，可以有效提高淀粉基塑料中的淀粉含量及力学性能，并成功将改性共混物应用到了薄膜领域。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯共混物中的两相间相容性差，热塑性淀粉含量少，共混物力学性能不佳，导致成膜性差，膜制品拉伸性差，应用受限的问题，提供一种热塑性共混物材料，该共混物材料中通过将脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物添加到脂肪族芳香族共聚酯与热塑性淀粉中可以有效地增强脂肪族芳香族共聚酯与热塑性淀粉间的相容性，提高共混材料中热塑性淀粉的含量，具有共混物材料力学性能好的优点。

[0008] 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热塑性共混物材料的制备方法。

[0009] 本发明所要解决的技术问题之三是提供一种共混物热塑性薄膜，采用解决技术问题之一提供的热塑性共混物材料，具有薄膜力学性能好的优点。

[0010] 本发明所要解决的技术问题之四是提供一种与解决技术问题之三相对应的共混物热塑性薄膜的制备方法。

[0011] 为了解决上述技术问题之一，本发明采用的技术方案为：一种热塑性共混物材料，以质量份数计，包括以下组分：

[0012] (1) 90至60份的脂肪族芳香族共聚酯；

[0013] (2) 10至40份的热塑性淀粉；

[0014] (3) 0.1至10份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物。

[0015] 上述技术方案中，所述的脂肪族芳香族共聚酯优选为 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸或其衍生物和芳香族二酸或其衍生物与至少一个脂肪族二醇缩合而成的共聚酯；所述的脂肪族二酸优选为含有2个到22个主链碳原子的 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸，更优选为1,4-丁二酸、1,6-己二酸和1,8-辛二酸中的至少一种；所述脂肪族二酸的衍生物包括上述二酸对应的酸酐、酯、酰卤等。

[0016] 上述技术方案中，所述的芳香族二酸优选为对苯二甲酸，对苯二甲酸二甲酯和2,6-萘二酸种的至少一种；所述芳香族二酸的衍生物包括上述二酸对应的酸酐、酯、酰卤等。

[0017] 上述技术方案中，所述的脂肪族和芳香族二酸优选为含取代基的脂肪族和芳香族二酸，所述的取代基优选为直链烷基、带有支链的烷基、环型烷基、带有不饱和结构的烷

基。

[0018] 上述技术方案中,所述的脂肪族二醇优选为含有2-10个碳原子的二醇,更优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇中的至少一种。

[0019] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉优选包括热塑性直链淀粉和热塑性支链淀粉中的一种或者以任意比例组成的混合物。

[0020] 上述技术方案中,所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的接枝物优选为极性单体,所述极性单体优选为带有羟基、环氧基、醚键、酯键、肽键、羧基中任意种极性基团的含不饱和碳碳键的化合物中的至少一种;进一步优选为丙烯酸酯类化合物和甲基丙烯酸酯类化合物中的至少一种。上述技术方案中,所述的共混物材料最优选为该共混物材料含有10至40质量份的热塑性淀粉,90至60质量份的脂肪族芳香族共聚酯,0.1至10质量份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物,此时组分之间的协同增效作用最明显,得到的共混物相容性均最佳。

[0021] 上述技术方案中,所述共混物材料还优选含有兼容剂,无机填料,抗氧化剂,润滑剂,着色剂等中的至少一种。

[0022] 上述技术方案中,所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物,以质量分数计,优选含有脂肪族芳香族共聚酯90-99.5份,含有接枝的极性单体0.5-10份;所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物优选采用连续熔融反应挤出方法,将所需量的脂肪族芳香族共聚酯、所需量的极性单体在引发剂存在下熔融进行均匀混合,反应并挤出得到。

[0023] 上述技术方案中,所述引发剂可以是本领域常用的各类引发剂,本领域技术人员可以进行常规选择。

[0024] 为了解决上述技术问题之二,本发明所采用的技术方案为:一种热塑性共混物材料的制备方法,采用连续熔融共混挤出,将热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物在熔融状态下在双螺杆挤出机中进行均匀混合,挤出,得到所述的热塑性共混物材料;其中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物质量比为(90~60):(10~40):(0.1~10)。

[0025] 上述技术方案中,所述的脂肪族芳香族共聚酯优选为 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸或其衍生物和芳香族二酸或其衍生物与至少一个脂肪族二醇缩合而成的共聚酯;所述的脂肪族二酸优选为含有2个到22个主链碳原子的 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸,更优选为1,4-丁二酸、1,6-己二酸和1,8-辛二酸中的至少一种;所述脂肪族二酸的衍生物包括上述二酸对应的酸酐、酯、酰卤等。

[0026] 上述技术方案中,所述的芳香族二酸优选为对苯二甲酸,对苯二甲酸二甲酯和2,6-萘二酸种的至少一种;所述芳香族二酸的衍生物包括上述二酸对应的酸酐、酯、酰卤等。

[0027] 上述技术方案中,所述的脂肪族和芳香族二酸优选为含取代基的脂肪族和芳香族二酸,所述的取代基优选为直链烷基、带有支链的烷基、环型烷基、带有不饱和结构的烷基。

[0028] 上述技术方案中,所述的脂肪族二醇优选为含有2-10个碳原子的二醇,更优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇中的至少一种。

[0029] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉优选包括热塑性直链淀粉和热塑性支链淀粉中的一种或者以任意比例组成的混合物。

[0030] 上述技术方案中,所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的接枝物优选为极性单体,所述极性单体优选为带有羟基、环氧基、醚键、酯键、肽键、羧基中任意种极性基团的含不饱和碳碳键的化合物中的至少一种;进一步优选为丙烯酸酯类化合物和甲基丙烯酸酯类化合物中的至少一种;。

[0031] 上述技术方案中,所述的共混物材料最优选为该共混物材料含有10至40质量份的热塑性淀粉,90至60质量份的脂肪族芳香族共聚酯,0.1至10质量份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物,此时组分之间的协同增效作用最明显,得到的共混物相容性均最佳。

[0032] 上述技术方案中,所述共混物材料还优选含有兼容剂,无机填料,抗氧化剂,润滑剂,着色剂等中的至少一种。

[0033] 上述技术方案中,所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物,以质量分数计,优选含有脂肪族芳香族共聚酯90-99.5份,含有接枝的极性单体0.5-10份;所述的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物优选采用连续熔融反应挤出方法,将所需量的脂肪族芳香族共聚酯、所需量的极性单体在引发剂存在下熔融进行均匀混合,反应并挤出得到。

[0034] 上述技术方案中,所述引发剂可以是本领域常用的各类引发剂,本领域技术人员可以进行常规选择。

[0035] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物熔融共混方法优选为双螺杆连续挤出方法。

[0036] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物熔融共混方法优选包括将脂肪族芳香族共聚酯,热塑性淀粉和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物按照所需比例共混后加入到一个双螺杆挤出机上进行挤出造粒。

[0037] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物熔融共混方法优选包括将脂肪族芳香族共聚酯,脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物、热塑性淀粉按照所需的喂料比例分别计量加入到一个双螺杆挤出机上进行挤出造粒。

[0038] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物熔融共混方法的螺杆转速优选为50rpm到1500rpm。

[0039] 上述技术方案中,所述的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物熔融共混方法的温度优选为140℃到240℃。

[0040] 为了解决上述技术问题之三,本发明所采用的技术方案为:一种共混物热塑性薄膜,包括上述解决技术问题之一所述技术方案中任一所述的热塑性共混物材料或由上述解决技术问题之二所述技术方案中任一所述的制备方法制得的热塑性共混物材料。

[0041] 上述技术方案中,所述热塑性薄膜拉伸强度优选大于20MPa,断裂延伸率优选大于450%,断裂能优选大于20MJ/m<sup>3</sup>。

[0042] 为了解决上述技术问题之四,本发明所采用的技术方案为:一种共混物热塑性薄膜的制备方法,采用连续熔融共混挤出,将上述解决技术问题之一所述技术方案中任一所述的热塑性共混物材料或由上述解决技术问题之二所述技术方案中任一所述的制备方法制得的热塑性共混物材料在螺杆挤出机中熔融挤出、经模具并经取向拉伸,得到所述的共混物热塑性薄膜。上述技术方案中,所述的薄膜的方法,优选为双螺杆共混挤出成膜方法,将所需量的热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物直接在双

螺杆挤出机中熔融混合,经流延膜模具或吹膜模具导出后制成薄膜。

[0043] 上述技术方案中,所述的将共混物熔体冷却造粒后,再通过熔融挤出将共混物粒子制成薄膜的方法,优选为单螺杆挤出成膜方法,共混物粒子经单螺杆挤出机熔融挤出,经流延膜模具或吹膜模具导出后制成薄膜。

[0044] 下面对本发明所用材料及制备方法简单介绍如下:

#### [0045] 1. 脂肪族芳香族共聚酯

[0046] 本发明的脂肪族芳香族共聚酯为芳香族二酸或其衍生物和 $\alpha, \omega$ -脂肪族二酸或其衍生物与至少一个脂肪族二醇缩合而成的共聚酯。包括但不限于聚对苯二甲酸-co-草酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丙二酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丁二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-戊二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-己二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-辛二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-草酸丙二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丙二酸丙二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丁二酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-戊二酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-己二酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-辛二酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-癸二酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸-co-草酸丁二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丙二酸丁二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丁二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-co-戊二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-co-辛二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-co-草酸己二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丙二酸己二醇酯,聚对苯二甲酸-co-丁二酸己二醇酯、聚对苯二甲酸-co-戊二酸己二醇酯、聚对苯二甲酸-co-己二酸己二醇酯、聚对苯二甲酸-co-辛二酸己二醇酯等。

#### [0047] 2. 热塑性淀粉

[0048] 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,将热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。

[0049] 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、乙二醇、甘油、山梨糖醇、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,进一步优选为15%至40%,更优选为20%至35%。

[0050] 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混合物为塑化剂,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℃,热塑性淀粉通过无水冷却、造粒、包装后使用。

#### [0051] 3. 脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物

[0052] 本发明的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物是将脂肪族芳香族共聚酯、极性单体和引发剂按照所需比例加热熔融挤出后冷却造粒而成。以质量分数计,脂肪族芳香族共聚酯

为90-99.5份,接枝的极性单体为0.5-10份,优选为1-6份。其中脂肪族芳香族共聚酯如上文所述;极性单体为带有羟基、环氧基、醚键、酯键、肽键、羧基、等极性基团的含有不饱和碳碳双键的化合物中的至少一种,优选为丙烯酸酯类,甲基丙烯酸酯类等化合物中的至少一种;引发剂为含有过氧基团或偶氮基团等,主要包括偶氮二异丁氰,过氧化酯类,过氧化酰类,二烷基过氧化物类,烷基过氧化氢类等中的至少一种,优选为过氧化苯甲酰,过氧化二异丙苯,过氧化二叔丁基,叔丁基过氧化氢,过氧化苯甲酸、2,5-二甲基-2,5-二双(叔丁基过氧基)己烷等中的至少一种。脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的结构如图1和图2所示。图1和图2分别展示了HEMA单体和GMA单体接枝到d亚甲基上的结构,实际上HEMA单体和GMA单体可以接枝到a、b、c、d、e、f、g、h任一个亚甲基上。

[0053] 4. 制备脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的方法

[0054] 本发明的一种制备脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的方法是在一个连续过程中把所需量的脂肪族芳香族共聚酯,所需量的极性单体,所需量的引发剂在熔融状态下进行均匀混合,反应一定的时间后挤出造粒。本发明的连续熔融制备方法把脂肪族芳香族共聚酯颗粒、极性单体和引发剂按一定的比例混合均匀后,再用一个喂料机按照一定的喂料速率加入到一个双螺杆挤出机的喂料口。喂料机可以是失重式喂料机也可以是体积式喂料机。另一个具体体现是采用一个喂料机加入脂肪族芳香族共聚酯颗粒,两个精密计量泵加入极性单体和引发剂,将三者按照一定的比例分别计量加入到一个双螺杆挤出机中进行反应挤出,挤出样条经过水槽或水下切粒,制备共聚酯接枝聚合物粒子。挤出物还可以用无水冷却方法如经过风冷然后切粒。

[0055] 适合于本发明的挤出温度为120℃到脂肪族芳香族共聚酯的热分解温度低者,优选为140℃到240℃。挤出机的转速为50rpm到1200rpm,优选为100rpm至400rpm。停留时间为30s到5min,优选为50s到2min。

[0056] 本发明公布的共混物组成中含有甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等与共混物主要组分相容性良好的极性单体和引发剂,该极性单体具有较高的反应性,在高剪切速率,高熔体温度(180℃以上)以及引发剂的存在下的双螺杆挤出机中,发生自由基反应,生成如图1和图2所示的结构。引发剂不仅加入量很少,并且其在高温下分解产生自由基,引发极性单体与脂肪族芳香族共聚酯原料发生接枝反应,生成在共聚酯链上接枝的聚合物。

[0057] 本发明的一项具体体现的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物组成包括90至99.5质量份的聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯,0.5至10质量份的甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯等极性单体和0.025至0.5质量份的过氧化苯甲酰或2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷等引发剂,其特征在于极性单体在引发剂作用下打开双链接枝到共聚酯分子链上,使得脂肪族芳香族共聚酯分子链上含有羟基或环氧基的官能团。

[0058] 5. 热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物的共混物

[0059] 本发明公布的共混物由一种热塑性淀粉,一种脂肪族芳香族共聚酯和一种脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物组成,含有10至40质量份的热塑性淀粉,90至60质量份的脂肪族芳香族共聚酯和0.1至10质量份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物。该共混物除了包含以上组分外,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。

[0060] 本发明的一项具体体现的共混物组成包括10至40质量份的热塑性淀粉,90至60质

量份的聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯,0.1至10质量份的聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯接枝聚合物,其特征在于聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯接枝聚合物由于其分子链上含有羟基或环氧基团等极性基团,可以通过羟基或环氧基团与热塑性淀粉中大量羟基间的相互作用力,提高脂肪族芳香族共聚酯与热塑性淀粉之间的相容性,以提高共混物的成膜性及薄膜的力学性能。

[0061] 6. 制备热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物的方法

[0062] 本发明的一种制备热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物的方法。该方法在一个连续过程中把所需量的热塑性淀粉,所需量的脂肪族芳香族共聚酯、所需量的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物在熔融状态下进行均匀混合,并挤出造粒。本发明的连续熔融制备方法把热塑性淀粉颗粒、脂肪族芳香族共聚酯颗粒和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物颗粒按一定的比例混合均匀后,再用一个喂料机按照一定的喂料速率加入到一个双螺杆挤出机的喂料口。喂料机可以是失重式喂料机也可以是体积式喂料机。另一个具体体现是采用多个喂料机分别把热塑性淀粉颗粒、脂肪族芳香族共聚酯颗粒和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物按照一定的喂料比例分别计量加入到一个双螺杆挤出机上进行共混挤出,挤出的样条经过水槽或水下切粒,制备共混物粒子。挤出物还可以用无水冷却方法如经过风冷然后切粒。

[0063] 适合于本发明的挤出温度优选为100℃到热塑性淀粉和脂肪族芳香族共聚酯的热分解温度低者,热塑性淀粉与脂肪族芳香族共聚酯及脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混的挤出温度更优选的挤出温度为120℃到200℃。挤出机的转速为50rpm到1500rpm,优选为100rpm至600rpm。

[0064] 适用于本发明的熔体共混装置有许多种包括混炼机、Farrel连续混合机、Banbury混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、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。较好的方法为连续熔融共混挤出方法包括双螺杆挤出方法。适用于本发明的连续双螺杆挤出机包括不同设计的双螺杆挤出机,例如德国Coperion生产的ZSK Mcc18同向平行双螺杆挤出机等。

[0065] 7. 制备热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物热塑性薄膜的方法

[0066] 本发明公布一种热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物热塑性薄膜的方法,其特征在于该共混物由10至40质量份的热塑性淀粉,90至60质量份的脂肪族芳香族共聚酯,和0.01至10质量份的接枝脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物组成。该共混物由上文所述的连续熔融挤出共混法制备得到。该方法中共混物在一个螺杆挤出机中经过熔化高强度混合后挤出、共混物熔体经一个模具(吹膜模具、流延膜模具)后再取向拉伸得到一定厚度的薄膜。

[0067] 本发明公布的一种热塑性淀粉、脂肪族芳香族共聚酯与脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物共混物热塑性薄膜的方法为单螺杆挤出成膜方法。在该方法中,预先制备好的共混物粒样加入一个单螺杆挤出机,单螺杆挤出机在有效长度上一般分为三个阶段,第一个阶段为输送段,在这个阶段共混物经过预热和挤压;第二段为压缩段,螺纹沟槽深度由大变小、熔体温度达到使共混物塑化和熔化的程度;第三段为计量段,共混物熔体在螺杆转动

下,按一定的熔体流量输送给薄膜模具。

[0068] 本发明的一种成膜方法为流延薄膜成膜方法。流延薄膜经过多级冷却辊筒冷却,得到固化的流延薄膜。流延薄膜的厚度由熔体挤出速度及收卷辊筒的转动速度控制,以上参数可以进一步控制流延薄膜的取向度。流延薄膜沿着薄膜纵向或机器方向(Machine Direction,MD)的分子取向度高,因此流延膜在这个方向的拉伸强度和杨氏模量较高,但其随着取向度的提高,薄膜在纵向的伸长率会相应地下降。与纵向垂直的方向为横向(Cross Direction,CD;Transverse Direction,TD),流延膜在横向基本没有取向,一般流延膜在MD和CD两个方向的性质因取向度的差别而相差较大。

[0069] 本发明中的另一个方法为吹膜成膜方法,在吹膜成膜方法中,共混物熔体经过一个圆环型口模挤出一个近圆桶型的中空膜泡,膜泡是一个预先充入了一定压力气体的密封体系,其顶端为压辊。顶端的双层薄膜则由一系列辊筒所牵引,然后裁开分别收卷。薄膜的厚度由一系列的条件决定,包括挤出机的转速、薄膜的收卷速度等。吹膜方法制备的薄膜由于在纵向和横向都有取向,相对于流延薄膜在这两个方向的性能更接近一些。

[0070] 共混物热塑性薄膜的挤出温度为100℃到240℃,较好的挤出温度为140℃到180℃。单螺杆挤出机的转数为10到500rpm,较好的转速为20到300rpm。

[0071] 本发明的一种制备热塑性薄膜的方法为双螺杆挤出成膜方法。该工艺不同于上述的单螺杆挤出机方法,共混物的喂料速率由一个喂料机完成,适用与本发明的喂料机包括失重式喂料机或体积式喂料机,在双螺杆挤出机的尾端配有一个流延膜模具或吹膜模具,从模具导出的薄膜进行进一步成型。

[0072] 本发明的另一方法为一步法直接进行双螺杆共混成膜方法,在一个配有流延薄膜模具或吹膜模具的双螺杆挤出机上,热塑性淀粉粒料、脂肪族芳香族共聚酯和脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物按一定的质量比例加入到一个双螺杆挤出机的喂料区,经过塑化、融化、共混后的共混物熔体进入熔体计量泵,计量泵可以是齿轮泵其功能是准确地控制熔体流速并以一定的稳定流速直接把共混物熔体加入到流延薄膜模具或吹膜模具中挤出薄膜。本工艺的优势是不需要经过造粒工序,可以有效地降低能耗,使整个过程更绿色低碳环保,并且也有效地降低了薄膜的制备成本。

[0073] 采用本发明的技术方案,所述的共混物材含有10至40质量份的热塑性淀粉,90至60质量份的脂肪族芳香族共聚酯,0.1至10质量份的脂肪族芳香族共聚酯接枝聚合物,此时组分之间的协同增效作用最明显,得到的共混物相容性均最佳,制得的薄膜拉伸强度可达21.1MPa,断裂延伸率可达470%,断裂能32.8MJ/m<sup>3</sup>,力学性能优异,取得了较好的技术效果。

## 附图说明

[0074] 图1HEMA接枝改性PBAT (PBAT-g-HEMA)的结构示意图。

[0075] 图2GMA接枝改性PBAT (PBAT-g-GMA)的结构示意图。

[0076] 图3各混配粒子的DSC降温曲线。

[0077] 图4各混配粒子的DSC第二次升温曲线。

[0078] 图5各混配粒子在空气气氛下的TGA曲线。

[0079] 图6各混配粒子在190℃、2.16kg测试条件下的熔融指数测试结果。

[0080] 图7各混配粒子的拉伸强度测试结果。

[0081] 图8各混配粒子的断裂延伸率测试结果。

[0082] 图9各混配粒子的断裂能测试结果。

[0083] 本发明按以下方法进行性能测定：

[0084] 熔融指数(MFR)测定方法：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2.16kg,口模直径2.095mm、长度8mm,预加热时间为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)来表示测定结果。

[0085] 热重分析(TGA)：测试在TA Instruments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。

[0086] 热性能分析(DSC)：测试在TA Instruments公司生产的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250℃并恒温1min去除热历史,之后以10℃/min降温到-70℃,接着以10℃升温到250℃。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(“ $\Delta H$ ”)等信息。

[0087] 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100mm/min,每个样品测试5次,取平均值。

## 具体实施方式

[0088] 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。

### [0089] 【对比例1】

[0090] 本对比例为制备热塑性淀粉(TPS)粒子的方法,采用70质量份的木薯淀粉粉末和30质量份的热塑化剂甘油制备,用美国ThermoFisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机(螺杆直径16mm,L/D=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。挤出机附带的体积式粉末加料器,经过标定后用于将木薯淀粉喂至双螺杆中,下料速度为700g/hr,使用计量泵经过标定后将甘油输送至双螺杆挤出机中,输送速度为300g/hr。挤出机2-11段的温度分别为：80℃,140℃,150℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃,160℃和160℃,螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出经过风冷后,用切粒机切成3mm左右的圆柱形粒子。收集粒子,封装备用。

### [0091] 【对比例2】

[0092] 本对比例为制备脂肪族芳香族共聚酯与热塑性淀粉共混物的方法。聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯 (PBAT) 由德国巴斯夫生产, 牌号为Ecoflex®F Blend C1200。原料60质量份的PBAT粒子和40质量份的热塑性淀粉 (TPS) 粒子, 用美国ThermoFisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机 (螺杆直径16mm, L/D=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。挤出机附带的体积式粒子加料器, 经过标定后用于将PBAT和TPS原料喂至双螺杆中, 下料速度为2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 140℃, 150℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃和160℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。该粒子在190℃, 2.16kg下的熔融指数为4.95g/10min。

[0093] 【对比例3】

[0094] 本对比例为采用“一步法”制备脂肪族芳香族共聚酯与热塑性淀粉共混物的方法。发明中所用到的聚对苯二甲酸-co-己二酸丁二醇酯 (PBAT) 由德国巴斯夫生产, 牌号为Ecoflex®F Blend C1200。原料60质量份的PBAT粒子、40质量份的热塑性淀粉 (TPS) 粒子和1.5质量份的甲基丙烯酸缩水甘油酯 (含0.5%的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷), 用美国ThermoFisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机 (螺杆直径16mm, L/D=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。挤出机附带的体积式粒子加料器, 经过标定后用于将PBAT和TPS原料喂至双螺杆中, 下料速度为2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 140℃, 150℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃和160℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。该粒子在190℃, 2.16kg下的熔融指数为3.79g/10min。

[0095] 【对比例4】

[0096] 本对比例为采用“一步法”在较高温度下制备脂肪族芳香族共聚酯与热塑性淀粉共混物的方法。原料60质量份的PBAT粒子、40质量份的热塑性淀粉 (TPS) 粒子和1.5质量份的甲基丙烯酸缩水甘油酯 (含0.5%的双二五), 用美国ThermoFisher科技公司的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机 (螺杆直径16mm, L/D=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。挤出机附带的体积式粒子加料器, 经过标定后用于将PBAT和TPS原料喂至双螺杆中, 下料速度为2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 120℃, 160℃, 180℃, 200℃, 220℃, 240℃, 220℃, 200℃和180℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。该粒子在190℃, 2.16kg下的熔融指数为3.89g/10min。

[0097] 【实施例1】

[0098] 本发明用到的接枝单体甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 为东京化成工业株式会社 (TCI) 的分析纯产品, 用量为PBAT质量的10%。本发明用到的引发剂2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷 (双二五) 为百灵威科技有限公司的分析纯产品, 用量为HEMA用量的5%。将PBAT与所需量的HEMA和双二五, 充分搅拌均匀, 在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16

同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。或者采用计量泵将HEMA和双二五按照所需要的量注射到双螺杆挤出机中与PBAT熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段,标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料,速度为:2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:140℃,150℃,160℃,180℃,200℃,220℃,240℃,220℃,200℃和180℃,螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出经过水浴冷却后,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4hr后,封装备用。得到的粒子为HEMA接枝量为10%的PBAT接枝聚合物

[0099] 【实施例2】

[0100] 本发明用到的接枝单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为东京化成工业株式会社(TCI)的分析纯产品,用量为PBAT质量的5%。本发明用到的引发剂2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(双二五)为百灵威科技有限公司的分析纯产品,用量为GMA用量的5%。将PBAT与所需量的GMA和双二五,充分搅拌均匀,在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。或者采用计量泵将GMA和双二五按照所需要的量注射到双螺杆挤出机中与PBAT熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段,标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料,速度为:2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:140℃,150℃,160℃,180℃,200℃,220℃,240℃,220℃,200℃和180℃,螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出经过水浴冷却后,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4hr后,封装备用。得到的粒子为GMA接枝量为5%的PBAT接枝聚合物。

[0101] 【实施例3】

[0102] 本发明用到的接枝单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为东京化成工业株式会社(TCI)的分析纯产品,用量为PBAT质量的1%。本发明用到的引发剂2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(双二五)为百灵威科技有限公司的分析纯产品,用量为GMA用量的5%。将PBAT与所需量的GMA和双二五,充分搅拌均匀,在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。或者采用计量泵将GMA和双二五按照所需要的量注射到双螺杆挤出机中与PBAT熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段,标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料,速度为:2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:140℃,150℃,160℃,180℃,200℃,220℃,240℃,220℃,200℃和180℃,螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模,样条从口模挤出经过水浴冷却后,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4hr后,封装备用。得到的粒子为GMA接枝量为1%的PBAT接枝聚合物。

[0103] 【实施例4】

[0104] 本发明用到的接枝单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为东京化成工业株式会社(TCI)的分析纯产品,用量为PBAT质量的0.5%。本发明用到的引发剂2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(双二五)为百灵威科技有限公司的分析纯产品,用量为GMA用量的5%。将PBAT与所需量的GMA和双二五,充分搅拌均匀,在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。或者采用计量泵将GMA和双二五按照所需要的量注射到双螺杆挤出机中与PBAT熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段,标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料,速度为:2000g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:140

℃, 150℃, 160℃, 180℃, 200℃, 220℃, 240℃, 220℃, 200℃和180℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。得到的粒子为GMA接枝量为0.5%的PBAT接枝聚合物。

[0105] 【实施例5】

[0106] 将PBAT、TPS和实施例3中的PBAT-g-GMA按照60/40/9的质量比充分搅拌均匀, 在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段, 标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料, 速度为: 1500g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 140℃, 150℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃和160℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。该粒子在190℃, 2.16kg下的熔融指数为6.36g/10min。

[0107] 【实施例6】

[0108] 将PBAT、TPS和实施例1中的PBAT-g-HEMA按照60/40/1的质量比充分搅拌均匀, 在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段, 标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料, 速度为: 1500g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 140℃, 150℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃和160℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。

[0109] 【实施例7】

[0110] 将PBAT、TPS和实施例2中的PBAT-g-GMA按照60/40/3的质量比充分搅拌均匀, 在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段, 标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料, 速度为: 1500g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 140℃, 150℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃和160℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。

[0111] 【实施例8】

[0112] 将PBAT、TPS和实施例3中的PBAT-g-GMA按照60/40/6的质量比充分搅拌均匀, 在上文提到的PolyLab HAAKE Rheomex OS PTW16同向双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒。在挤出机的第1段, 标定后的体积式粒子加料器被用于混合粒子的喂料, 速度为: 1500g/hr。挤出机2-11段的温度分别为: 80℃, 140℃, 150℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃, 160℃和160℃, 螺杆转速设定在200rpm。该挤出机配有直径为3mm的圆形口模, 样条从口模挤出经过水浴冷却后, 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4hr后, 封装备用。

[0113] 【实施例9】

[0114] 将对比例2-4以及实施例5, 按照上文所述的步骤进行了差示扫描量热(DSC)测试, 测试结果见图3和图4。可以用软件直接从中得到结晶温度("T<sub>c</sub>"), 熔融温度("T<sub>m</sub>"), 玻璃化

转变 (“ $T_g$ ”), 热焓变化 (“ $\Delta H$ ”) 等信息, 具体数值列于表1。从表中可以看出四种粒子的玻璃化转变温度和熔融温度十分接近, 结晶温度和热焓变化存在较小的差异。整体来看加入极性接枝单体或者接枝共聚酯对共混物的DSC测试结果影响不大。

[0115] 表1由DSC结果得到的各粒子的热性能参数。

[0116]

样品	$T_{c, peak}$ °C	$T_{m, peak}$ °C	$T_g$ °C	$\Delta H_m$ J/g
对比例 2	76.1	122.5	-32.7	7.55
对比例 3	74.7	121.6	-33.0	7.17
对比例 4	73.6	121.3	-32.8	7.52
实施例 5	76.4	122.9	-32.8	7.84

[0117] 【实施例10】

[0118] 将对比例2-4以及实施例5, 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5。从图中可以看出四种粒子都表现出两个分解阶段300°C和400°C, 分别对应TPS和PBAT的分解温度, 在热稳定性方面添加增容剂后影响不大。

[0119] 【实施例11】

[0120] 将对比例2-4以及实施例5, 按照上文所述的步骤进行了熔融指数 (MFR) 测试 (190°C, 2.16kg), 测试结果见图6。对比例3和对比例4“一步法”直接添加极性单体GMA共混物的熔融指数由未添加任何增容剂对比例2的4.95g/10min分别降至3.79和3.89g/10min, 熔融指数的降低显示交联反应发生, 降低了共混物的流动性, 该方法制备的共混物流动性变差, 不利于加工成型。而“两步法”实施例5通过添加共聚酯接枝聚合物的熔融指数则提高至6.36g/10min。实施例5的熔融指数较对比例2-4分别提高了28%、68%和63%, 流动性得到明显改善, 对于薄膜制备十分有利, 大幅提高了共混物加工成型性质。

[0121] 【实施例12】

[0122] 对比例2-4以及实施例5中的4种粒子, 在美国ThermoFisher 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, 三段温度控制为150°C、160°C和160°C, 挤出机螺杆转速控制为30rpm, 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40°C导辊的牵引和拉伸制备薄膜。

[0123] 以上四种流延膜均进行了薄膜拉伸测试, 纵向 (Machine Direction, MD) 的拉伸测试结果列于图7至图9, 具体数值见表2。从实验结果可以看出“两步法”实施例5中的GMA含量在组合物中占0.09%, 是“一步法”对比例3和对比例4的1/16; 而图7中实施例5薄膜拉伸强度是未接枝改性对比例2的1.67倍 (即提高67%), 是“一步法”对比例3的1.92倍 (即提高92%), 是高温“一步法”对比例4的1.74倍 (即提高74%)。

[0124] 图8中实施例5薄膜断裂延伸率是未接枝改性对比例2的1.12倍 (即提高12%), 是“一步法”对比例3的1.35倍 (即提高35%), 是高温“一步法”对比例4的1.26倍 (即提高26%)。

[0125] 图9中实施例5薄膜断裂能是未接枝改性对比例2的2.13倍 (即提高113%), 是“一

步法”对比例3的3.86倍(即提高286%),是高温“一步法”对比例4的3.15倍(即提高215%)。

[0126] 综上所述通过本发明“两步法”制备添加脂肪族芳香族接枝聚合物的共混物力学性能显著优于未添加增容剂或者添加游离态增容剂的组合物,表明“两步法”的制备方法优于“一步法”,而且使用较少量的增容剂(仅1/16)就可以使力学性能提升更加显著,提高增容剂的增容效率的有效性,制备性能明显优异的共混物薄膜,扩大其应用范围并能满足对薄膜性能要求高的应用需求。

[0127] 表2流延膜的拉伸性能(MD)

样品	GMA 在组合物中的含量 (%)	拉伸强度 (MPa)	断裂延伸率 (%)	断裂能 (MJ/m <sup>3</sup> )
[0128] 对比例 2	0	12.6	420	15.4
对比例 3	1.5	11.0	347	8.5
对比例 4	1.5	12.1	372	10.4
实施例 5	0.09	21.1	470	32.8

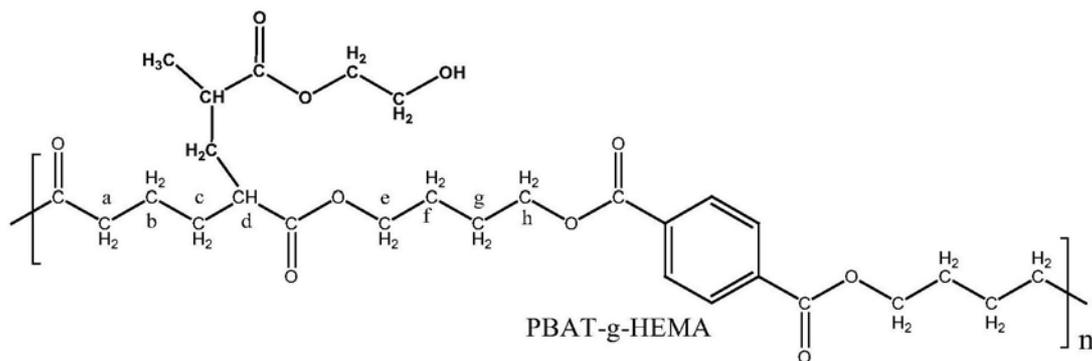


图1

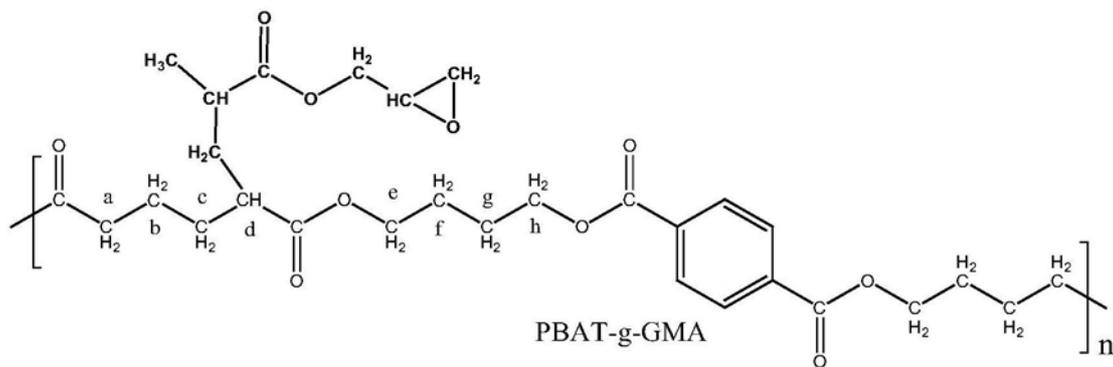


图2

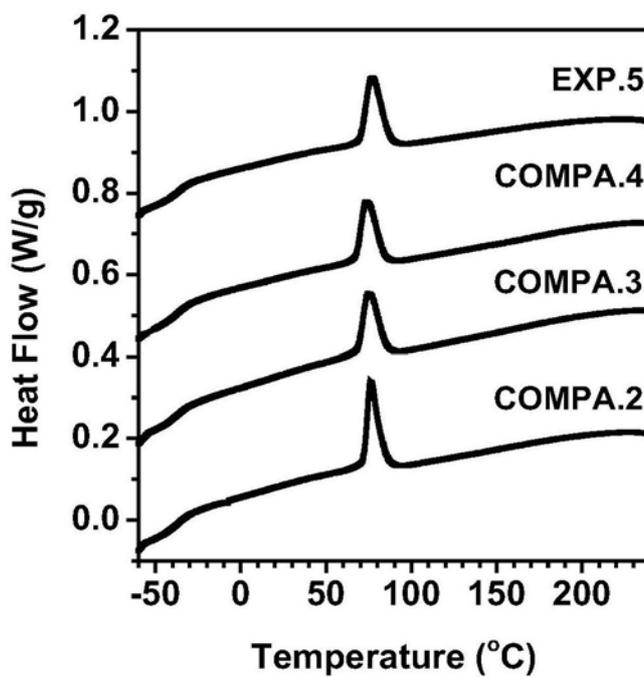


图3

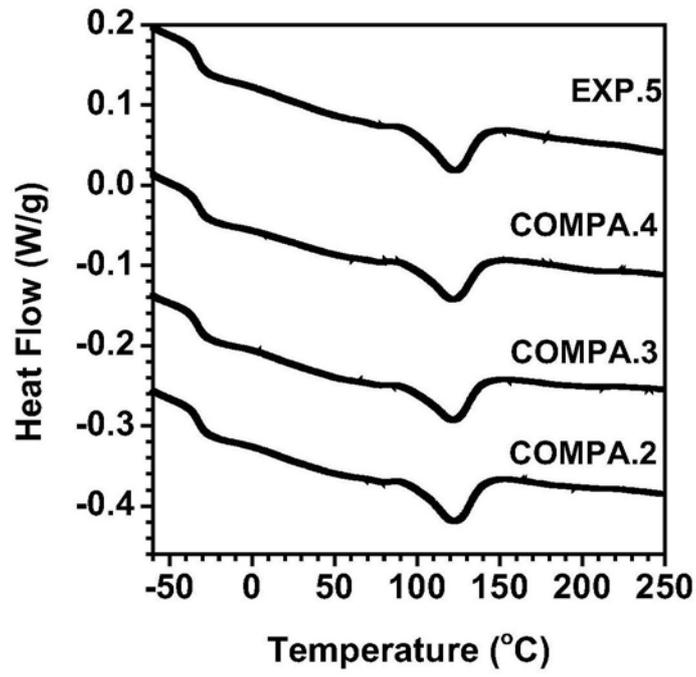


图4

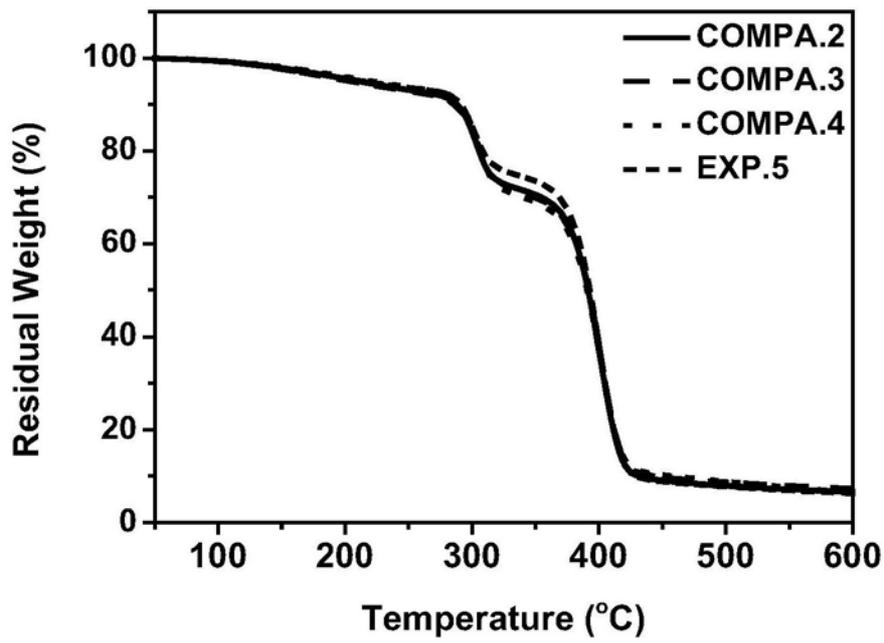


图5

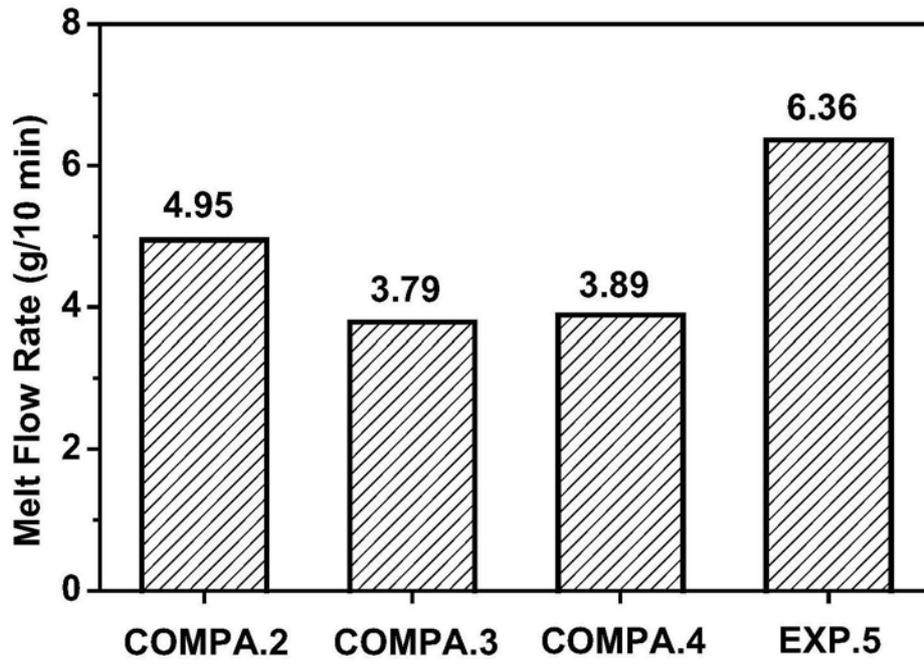


图6

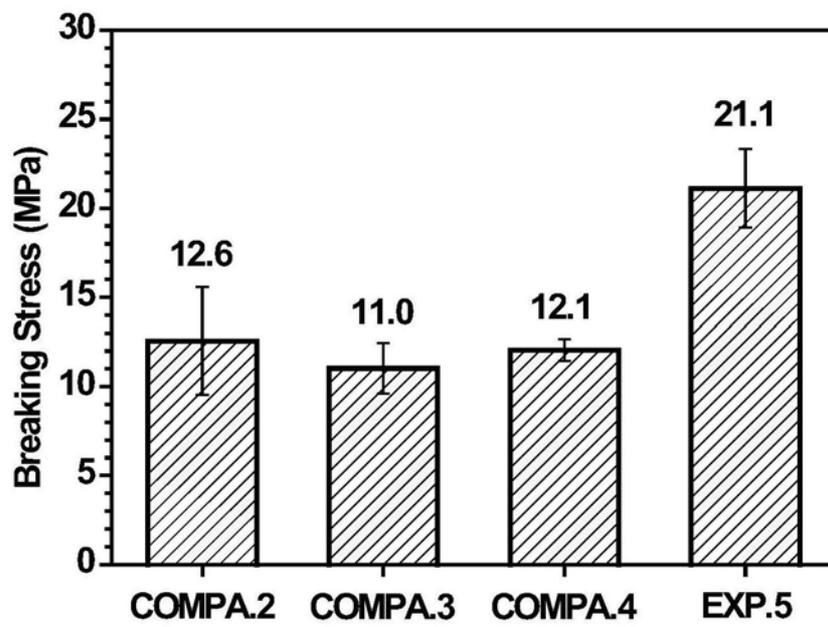


图7

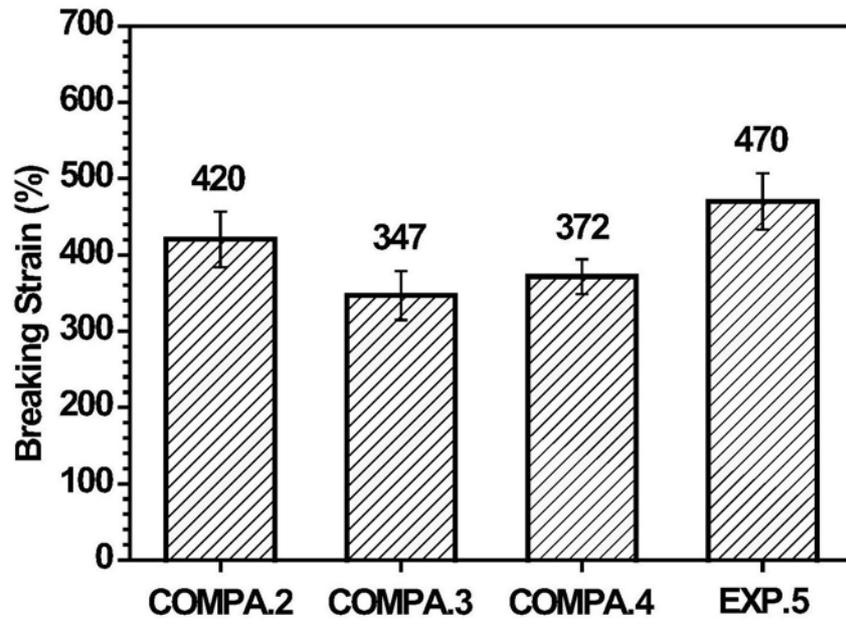


图8

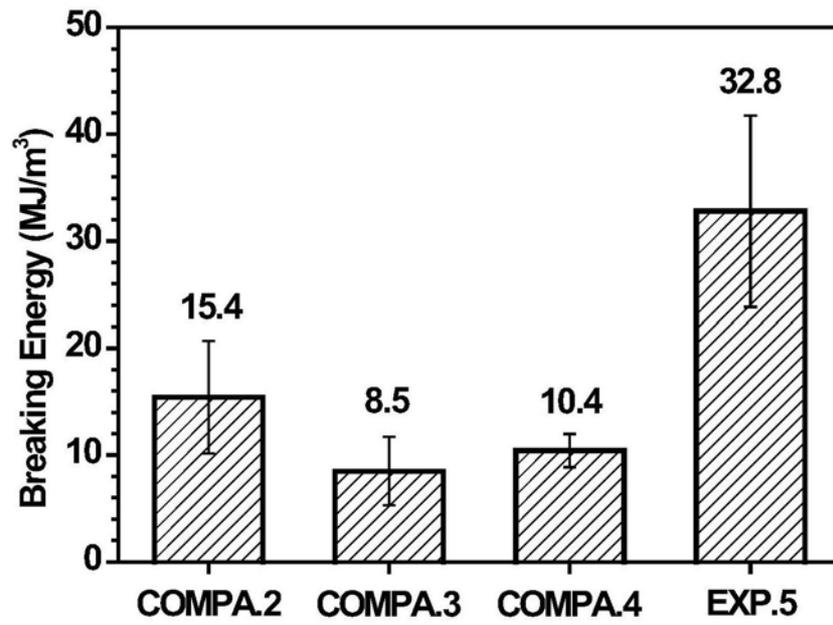


图9