



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114479042 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 202011155059.X

(22) 申请日 2020.10.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114479042 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(73) 专利权人 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

专利权人 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 田雨川

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通
合伙) 11550

专利代理师 赵丽丽

(51) Int.Cl.

C08G 63/91 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102471220 A, 2012.05.23

CN 111303388 A, 2020.06.19

审查员 王亚龙

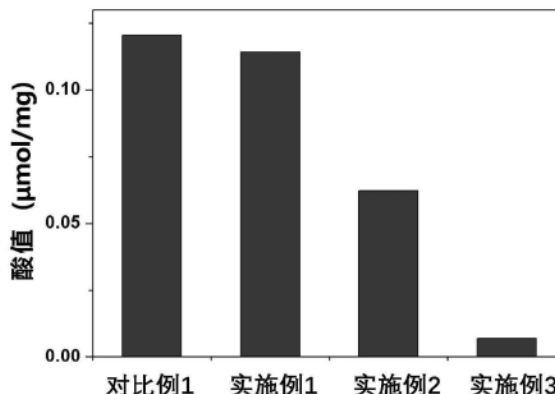
权利要求书3页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

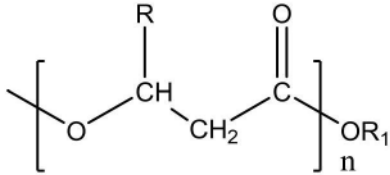
一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯及其制备方法及其薄膜

(57) 摘要

本发明提供一种高沸点一元醇封端改性的聚羟基脂肪酸酯,所述封端改性的聚羟基脂肪酸酯采用连续反应挤出的方法在钛系催化剂存在下,利用高沸点一元醇对聚羟基脂肪酸酯进行封端改性。此外,将制备得到的封端改性的聚羟基脂肪酸酯与其他聚合物以及其他助剂在双螺杆挤出机中进一步熔融混合制备共混粒子并吹膜。通过连续反应挤出封端改性后的聚羟基脂肪酸酯的酸值显著降低,说明了封端的成功,且制备的改性后薄膜的抗老化性能更好,在加速老化实验后仍有较高的力学性能保留率。



1. 一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 包含有一元醇封端的聚羟基脂肪酸酯链段, 所述的一元醇选自高沸点一元醇; 采用连续双螺杆挤出的方式, 将包含有所述的聚羟基脂肪酸酯、一元醇在内的组分反应挤出共混后即得所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 所述的聚羟基脂肪酸酯具有分子式 (I) 所示结构:



其中, R 为碳链长度 1 ~ 16 的烷基, R₁ 为碳链长度 6 ~ 18 的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 其特征在于, 所述的一元醇选自高沸点脂肪族一元醇。
3. 根据权利要求 2 所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 其特征在于, 所述的一元醇选自碳原子数为 6 ~ 18 的脂肪族一元醇; 和/或, 所述的一元醇沸点大于等于 140°C; 和/或, 所述的聚羟基脂肪酸酯选自碳原子数为 4 ~ 18 的羟基脂肪酸的均聚物或共聚物; 和/或, 所述的聚羟基脂肪酸酯重均分子量 M_w 大于等于 50000g/mol; 和/或, 所述的聚羟基脂肪酸酯的酸值范围为 0.001 ~ 10 μmol/mg。
4. 根据权利要求 3 所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 其特征在于, 所述的一元醇沸点为 150 ~ 220°C; 和/或, 所述的聚羟基脂肪酸酯重均分子量 M_w 大于等于 100000g/mol; 和/或, 所述的聚羟基脂肪酸酯的酸值范围为 0.01 ~ 5 μmol/mg。
5. 根据权利要求 3 所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 其特征在于, 所述的一元醇选自正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇中的至少一种; 和/或, 所述的聚羟基脂肪酸酯选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯) 中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 其特征在于, 以所述的聚羟基脂肪酸酯为 100 质量份来计, 所述的一元醇用量为 0.05 ~ 10 份。

7. 根据权利要求 6 所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯, 其特征在于, 以所述的聚羟基脂肪酸酯为 100 质量份来计, 所述的一元醇用量为 0.1 ~ 5 份。

8. 一种根据权利要求 1 ~ 7 任一项所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯的制备方法, 包括将包含有所述的聚羟基脂肪酸酯、一元醇在内的组分反应挤出共混后即得所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法具体包括以下步骤:

步骤 1. 将所述一元醇与催化剂预先混合;

步骤 2. 所得混合溶液与 100 份聚羟基脂肪酸酯共混后一同加入双螺杆挤出机一中, 或将混合溶液与聚羟基脂肪酸酯分开在第二段通过注射泵加入挤出机中, 经过混合、熔融、反应接枝和挤出、然后进行冷却、造粒。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,
以所述的聚羟基脂肪酸酯为100质量份来计,所述的一元醇用量为0.05~10份;所述的
催化剂用量为0.001~2份;和/或,
所述的催化剂选自第IVB族、第IVA族的金属盐或氧化物;和/或,
所述的一元醇选自碳原子数为6~18的脂肪族一元醇;和/或,
所述的聚羟基脂肪酸酯选自碳原子数为3~10的羟基脂肪酸的均聚物或共聚物。
11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,
以所述的聚羟基脂肪酸酯为100质量份来计,所述的一元醇用量为0.1~5份;所述的催
化剂用量为0.001~1份;和/或,
所述的催化剂选自钛酸酯类催化剂;和/或,
所述的一元醇选自正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇中的至少一种;和/或,
所述的聚羟基脂肪酸酯选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)、
聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯)中的至少一
种。
12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,
所述的催化剂选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四丁酯中的至少一种。
13. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,
所述的挤出温度为100~250°C;和/或,
所述步骤2中的熔融反应挤出在双螺杆挤出机中进行,所述的双螺杆挤出机的螺杆转
速为5~1200rpm。
14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,
所述的挤出温度为100~180°C;和/或,
所述的双螺杆挤出机的螺杆转速为20~250rpm。
15. 一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜,包含权利要求1~7任一项所述的封端改性
的聚羟基脂肪酸酯或者由8~14任一项所述的制备方法制备得到的封端改性的聚羟基脂肪
酸酯。
16. 根据权利要求15所述的薄膜,其特征在于,所述的薄膜中还含有复配聚合物、成核
剂、扩链剂、开口剂中的至少一种。
17. 根据权利要求16所述的薄膜,其特征在于,
以所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯和复配聚合物的总量为100质量份来计,所述的
复配聚合物用量为0~99份,所述的成核剂用量为0.02~30份,所述的扩链剂用量为0.02~
6份,所述的开口剂用量为0.02~10份。
18. 根据权利要求17所述的薄膜,其特征在于,
以所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯和复配聚合物的总量为100质量份来计,所述的
复配聚合物用量为50~99份,所述的成核剂用量为0.5~2份,所述的扩链剂用量为0.05~2
份,所述的开口剂用量为0.05~5份。
19. 根据权利要求16所述的薄膜,其特征在于,
所述的复配聚合物选自生物可降解聚酯化合物;和/或,
所述的成核剂选自无机成核剂;和/或,

所述的扩链剂选自聚碳化二亚胺、环氧类乙二醇、甲苯二异氰酸酯、三氧化二锑中的至少一种;和/或,

所述的开口剂选自脂肪酸酰胺化合物。

20. 根据权利要求19所述的薄膜,其特征在于,

所述的复配聚合物选自聚乳酸、聚(己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(丁二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(丁二酸丁二酯/己二酸丁二酯)中的至少一种;和/或,

所述的成核剂选自纳米晶体纤维素、滑石粉、二氧化硅、片状碳酸钙中的至少一种;和/或,

所述的开口剂选自油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸酰胺中的至少一种。

21. 一种权利要求15~20任一项所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜的制备方法,包括将所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯、复配聚合物、成核剂、扩链剂、开口剂在内的组分熔融共混,得到所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜。

22. 根据权利要求21所述的制备方法,所述的制备方法具体包括以下步骤:

包括将所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯和复配聚合物混合后,加入成核剂、扩链剂、开口剂,在双螺杆挤出机混合、熔融、反应;得到后的混合物加入到单螺杆挤出机熔融、挤出、吹膜,冷却后即得到所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜。

23. 根据权利要求22所述的制备方法,其特征在于,

所述双螺杆挤出机的挤出温度为50~300°C;和/或,

所述双螺杆挤出机的螺杆转速为0~500rpm;和/或,

所述单螺杆挤出机的挤出温度为50~300°C;和/或,

所述单螺杆挤出机的螺杆转速为0~200rpm。

24. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,

所述双螺杆挤出机的挤出温度为100~200°C;和/或,

所述双螺杆挤出机的螺杆转速为50~300rpm;和/或,

所述单螺杆挤出机的挤出温度为50~200°C;和/或,

所述单螺杆挤出机的螺杆转速为10~150rpm。

25. 根据权利要求24所述的制备方法,其特征在于,

所述双螺杆挤出机的螺杆转速为100~220rpm。

一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯及其制备方法和其薄膜

技术领域

[0001] 本发明属于可降解材料领域,具体涉及一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯及其制备方法和其薄膜。

背景技术

[0002] 现有技术中全生物可降解材料是指用可再生原料通过生物或化学作用转化获得生物基单体,然后进一步聚合形成的高分子材料。在全生物降解材料的使用后,经过堆肥或其他降解处理,通过微生物将塑料最终变成水和二氧化碳,有利于环境保护及符合可持续发展方向。常用的生物降解高分子材料主要有聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物(PBAT)等。而其中,PHA作为一种全生物可降解材料,有望实现PHA低成本生产,与石油基塑料相比具有一定竞争潜力。同时PHA在使用后的堆肥过程中可以完全被微生物分解,在农业地膜领域有着广阔的应用前景。相比于传统地膜,可以有效解决现有不可降解PE地膜的难以回收,造成环境污染的问题(Brandi H et al.Degradation and applications of polyhydroxyalkanoates.Can.J. Microbiol.1995;41:143-153;Ong S Y et al.Degradation of polyhydroxyalkanoate (PHA):a review.2017;Bugnicourt E et al.Polyhydroxyalkanoate (PHA):Review of synthesis,characteristics,processing and potential applications inpackaging.2014)。

[0003] 然而PHA材料由于通常结晶度较低,结晶周期较长,容易二次结晶,表现为力学性能与加工性能较弱;并且在加工成型过程中由于高温与螺杆剪切产生酯键断裂,发生热降解,进一步影响成型材料的力学性能(Wang S et al.Modification and potential application of short-chain-length polyhydroxyalkanoate (SCL-PHA).Polymers 2016;8:273.)。

[0004] 现有技术中对PHA的封端改性很少。对于传统聚酯,现有技术主要是通过酯化反应对聚酯进行封端,如中国专利CN106046336A、中国专利CN102796251A中,均采用间歇式反应釜对聚酯端进行封端,以改善聚酯性能。但是因为聚酯水解为自加速反应,酸含量会加速水解,而端羧基的含量越高,会加速聚酯材料的水解,同样也会降低其在加工过程与后续使用过程中的稳定性。

发明内容

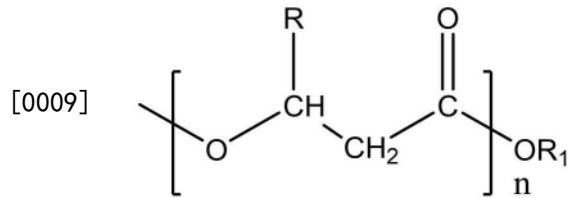
[0005] 为解决上述技术问题,克服低沸点一元醇在封端过程中易挥发而导致组成比例减少,本发明采用高沸点一元醇对PHA(聚羟基脂肪酸酯)进行封端改性。本发明中选取高效酯化催化剂,在催化剂的作用下,通过连续双螺杆挤出反应,加入高沸点醇封端剂与PHA的端羧基进行酯化反应,减少端羧基的数量,提升聚酯稳定性、改善PHA的力学性能与熔融加工性能,使PHA具备更广阔的应用价值。

[0006] 本发明的目的之一在于提供一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯,包含有一元醇封端

的聚羟基脂肪酸酯链段,所述的一元醇选自高沸点一元醇。

[0007] 上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯中,所述的一元醇选自高沸点脂肪族一元醇,优选选自碳原子数为6~18的脂肪族一元醇,更优选选自正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇中的至少一种;所述的一元醇沸点大于等于140°C,优选为150~220°C。

[0008] 所述的聚羟基脂肪酸酯具有分子式(I)所示结构:



[0010] 其中,R为碳链长度1~16的烷基,R₁为碳链长度6~18的烷基。

[0011] 所述的聚羟基脂肪酸酯选自碳原子数为4~18的羟基脂肪酸的均聚物或共聚物;优选选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯)中的至少一种;所述的聚羟基脂肪酸酯重均分子量M_w大于等于50000g/mol,优选为M_w大于等于100000g/mol;所述的聚羟基脂肪酸酯的酸值范围为0.001~10μmol/mg,优选为0.01~5μmol/mg。

[0012] 上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯中,以所述的聚羟基脂肪酸酯为100重量份来计,所述的一元醇用量为0.05~10份,优选为0.1~5份。

[0013] 本发明的目的之二在于提供一种上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯的制备方法,包括将包含有所述的聚羟基脂肪酸酯、一元醇在内的组分反应挤出共混后即得所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯,具体包括以下步骤:

[0014] 步骤1.将所述一元醇与催化剂预先混合;

[0015] 步骤2.所得混合溶液与100份聚羟基脂肪酸酯共混后一同加入双螺杆挤出机一中,或将混合溶液与聚羟基脂肪酸酯分开在第二段通过注射泵加入挤出机中,经过混合、熔融、反应接枝和挤出、然后进行冷却、造粒。

[0016] 上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯制备方法中,以所述的聚羟基脂肪酸酯为100重量份来计,所述的一元醇用量为0.05~10份,优选为0.1~5份;所述的催化剂用量为0.001~2份,优选为0.001~1份;

[0017] 所述的催化剂选自第IVB族与第IVA族的金属盐或氧化物,优选选自酞酸酯类催化剂,更优选选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四丁酯中的至少一种;

[0018] 所述的一元醇选自碳原子数为6~18的脂肪族一元醇,优选选自正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇中的至少一种;

[0019] 所述的聚羟基脂肪酸酯选自碳原子数为3~10的羟基脂肪酸的均聚物或共聚物,优选选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯)中的至少一种。

[0020] 上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯连续制备方法中,所述的挤出温度为100~250°C,优选为100~180°C;所述步骤2中的熔融反应挤出在双螺杆挤出机中进行,可以采用同向或异向双螺杆,螺杆转速为5~1200rpm,优选为20~250rpm。本发明的双螺杆挤出机包括但不限于:德国Leistritz公司生产的Micro 27双螺杆挤出机,其具有同向/异向可切换

的功能;美国Thermo Fisher Scientific公司生产的PolyLab,EuroLab等型号的同向双螺杆挤出机;德国Coperion公司生产的ZSK 30同向平行双螺杆挤出机等。

[0021] 本发明的目的之三在于提供一种封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜,包含上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯或者由上述制备方法制备得到的封端改性的聚羟基脂肪酸酯。

[0022] 上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜中,还含有复配聚合物、成核剂、扩链剂、开口剂中的至少一种。以所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯和复配聚合物的总量为100质量份来计,所述的复配聚合物用量为0~99份,所述的成核剂用量为0.02~30份,所述的扩链剂用量为0.02~6份,所述的开口剂用量为0.02~10份;优选地,以所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯和复配聚合物的总量为100重量份来计,所述的复配聚合物用量为50~99份,所述的成核剂用量为0.5~2份,所述的扩链剂用量为0.05~2份,所述的开口剂用量为0.05~5份。

[0023] 上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜中,所述的复配聚合物选自生物可降解聚酯化合物,优选选自聚乳酸、聚(己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(丁二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(丁二酸丁二酯/己二酸丁二酯)中的至少一种;所述的成核剂选自无机成核剂,优选选自纳米晶体纤维素、滑石粉、二氧化硅、片状碳酸钙中的至少一种;所述的扩链剂选自聚碳化二亚胺、环氧类乙二醇、甲苯二异氰酸酯、三氧化二锑中的至少一种;所述的开口剂选自脂肪酸酰胺化合物,优选选自油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸酰胺中的至少一种。

[0024] 本发明的目的之四在于提供一种上述封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜的制备方法,包括将所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯、复配聚合物、成核剂、扩链剂、开口剂在内的组分熔融共混,得到所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜,具体包括以下步骤:

[0025] 包括将所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯和复配聚合物混合后,加入成核剂、扩链剂、开口剂,在双螺杆挤出机混合、熔融、反应;得到后的混合物加入到单螺杆挤出机熔融、挤出、吹膜,冷却后即得到所述的封端改性的聚羟基脂肪酸酯薄膜。

[0026] 其中,所述双螺杆挤出机的挤出温度为50~300℃,优选为100~200℃;所述双螺杆挤出机为同向或异向双螺杆,螺杆转速为5~1200rpm,优选为50~300rpm,更优选为100~220rpm;所述单螺杆挤出机的挤出温度为50~300℃,优选为100~200℃;所述单螺杆挤出机的螺杆转速为0~200rpm,优选为10~150rpm。

[0027] 本发明致力于寻找一种改善PHA的力学性能与熔融加工性能的方法,使PHA具备更广阔的应用价值。采用一种连续双螺杆挤出的方式,引入高沸点单醇对PHA的端羧基进行反应封端,加入高沸点醇封端剂与PHA的端羧基进行酯化反应,减少端羧基的数量,提升聚酯稳定性、改善PHA的力学性能与熔融加工性能、提升材料的使用寿命。根据本发明的一些实施方式,所述连续反应挤出改性PHA薄膜的厚度小于50μm,进一步优选为小于25μm,断裂延伸率不低于300%,优选为不低于400%,断裂强度大于15MPa,优选为大于20MPa。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0029] 1. 本发明采用连续反应挤出的方式对PHA进行封端改性,引入高效酯化催化剂、脂肪族高沸点醇,极大提高改性PHA材料性能;

[0030] 2. 本发明采用封端改性的聚羟基脂肪酸酯为原料,通过双螺杆连续挤出工艺扩链改性,然后单螺杆吹膜后制备得到的薄膜材料具有优异的力学性能;

[0031] 3.本发明采用高沸点醇反应挤出的方式对PHA进行封端,极大提高制备的PHA薄膜的稳定性,有效提高材料的使用寿命。

[0032] 4.本发明提供的制备方法简单易行、绿色环保,容易实现工业化。

附图说明

[0033] 图1对比例1和实施例1~3得到的改性PHA的第二次升温DSC曲线,曲线a~d分别代表对比例1和实施例1~3得到的改性PHA;

[0034] 图2对比例1和实施例1~3得到的改性PHA的酸值;

[0035] 图3对比例1和实施例1~3的断裂延伸率保留率与老化时间的关系,曲线a~d分别代表对比例1和实施例1~3得到的改性PHA;

[0036] 图4对比例4与实施例3的断裂延伸率保留率与老化时间关系,曲线a和b分别为实施例3和对比例4的的断裂延伸率保留率与老化时间关系。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0038] 实施例中所采用的测试仪器及测试条件如下:

[0039] 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150°C,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。

[0040] 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°C,再以10°C/min升温到220°C并恒温1min去除热历史,之后以10°C/min降温到-50°C并恒温1min,接着以10°C/min升温到220°C。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("H")等信息。

[0041] 薄膜拉伸测试:按照ISO 527-3标准,采用Instron公司的3344型材料试验机进行测试,处理软件为Bluehill 2.31版。将薄膜平行于拉伸方向(MD)、垂直于拉伸方向(CD)分别裁成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°C,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,每个样品测试至少5次,取平均值。

[0042] 加速老化测试:在紫外加速老化试验中,PHA-PBAT薄膜在氙气试验箱(Q-SUN Xe-3)中。该器件在340nm波长下的辐照度为0.51W/m²。温度是38°C,湿度保持在50%。测试时,四个样品被放置在固定在铝支架的腔内。为了模拟真实的地膜覆盖情况,首先将样品暴露在紫外线下108分钟,然后用去离子水喷洒18分钟来测试水解的影响。每隔24小时,从用于表征的胶片上剪下一块样本进行力学性能测试。

[0043] 酸值滴定测试:采用滴定的方式测量改性前后PHA的端羧基量。将10mg的PHA溶解于20g的二甲亚砜(DMSO)溶液中,采用浓度 5×10^{-3} mol/L的NaOH的苯甲醇溶液进行,指示剂为1wt%的溴百里酚蓝的乙醇溶液。待溶液从橙色变为墨绿色即为滴定终点。

[0044] 【实施例1~3】改性PHA粒子制备

[0045] 本发明所用催化剂钛酸四烷基酯选自上海源叶有限公司,聚羟基脂肪酸酯(PHA, M_w 为300000g/mol)选自天津绿素公司。

[0046] 在实施例1~3这一系列的实验中,选用美国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, L/D=40)对PHA进行改性。按质量份数计,将100份的PHA粉料与催化剂和正庚醇(国药化学)进行预混合,经塑化、反应、挤出,预混合的PHA的加料速度为2kg/h。其中实施例1~3的配方与加工参数见表1。除了正庚醇与催化剂的用量区别外,其他参数均相同。

[0047] 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段的温度分别为:120°C, 140°C, 140°C, 150°C, 150°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C和160°C,螺杆转速设定在50rpm。用挤出机自带的失重式喂料器向双螺杆挤出机第1段投喂PHA混合料,喂料速度为:3kg/hr。运行稳定后,双螺杆挤出的压力为25~35bar,扭矩约40~60%。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,经过水浴冷却槽,用切粒机切成长度为5mm左右的圆柱形粒子,在70°C真空干燥箱中抽真空4hr后,收集封装备用。

[0048] 【实施例4~5】改性PHA粒子制备

[0049] 实施例4~5为加入不同醇作为封端剂来制备改性PHA粒子。实施例4为加入1份正己醇和0.25份催化剂,实施例5为加入1份正辛醇和0.25份催化剂。其他条件与实施例1~3相同。

[0050] 【对比例1~4】改性PHA粒子制备

[0051] 对比例1为未加入催化剂和封端剂,采用实施例1~3中的操作工艺,制备改性PHA粒子;

[0052] 对比例2为加入0.15份催化剂钛酸四乙基酯,未加入封端剂正庚醇,采用实施例1~3中的操作工艺,制备改性PHA粒子;

[0053] 对比例3为加入0.6份封端剂正庚醇,未加入催化剂钛酸四乙基酯,采用实施例1~3中的操作工艺,制备改性PHA粒子;

[0054] 对比例4为加入0.01份钛酸四甲酯与0.1份催化剂正丁醇,采用实施例1~3中的操作工艺,制备改性PHA粒子。

[0055] 【实施例6】

[0056] 熔融指数测试

[0057] 将上述实施例1~5,对比例1~3制备得到的PHA粒子,进行熔融指数测试,其测量方法如上文所述,在温度150°C、重量2.16kg下,实施例与对比例的熔融指数见表1所示。

[0058] 比较实施例1~5与对比例1~3,整体来看,熔融指数没有明显变化,MFR在0.012~0.035g/10min浮动,说明封端剂的引入不会显著改变材料的流动性能。从熔融指数上看,并没有发生显著酯交换或扩链反应。

[0059] 表1实施例1~5和对比例1~3PHA封端反应的配方与加工参数与熔融指数

[0060]

	催化剂 (份)	封端剂 (份)	熔体温度 (°C)	转速 (rpm)	熔体压力 (bar)	MFR (g/10min)
实施例 1	0.1	0.4	155	50	32	0.012
实施例 2	0.15	0.6	154	50	27	0.021
实施例 3	0.25	1	156	50	33	0.016
实施例 4	0.25	1	153	50	23	0.017
实施例 5	0.25	1	151	50	21	0.035
对比例 1	0	0	155	50	33	0.023
对比例 2	0.15	0	157	50	27	0.020
对比例 3	0	0.6	152	50	28	0.021

[0061] 【实施例7】

[0062] 扫描量热测试

[0063] 以上所有粒子,包括实施例1~5,对比例1~3,按照上文所述步骤进行示扫描量热(DSC)测试,其熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)、玻璃化转变温度 T_g 见表2。

[0064] 表2实施例1~4与对比例1~4的DSC结果

[0065]

	催化剂 (份)	封端剂 (份)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_g (°C)
实施例 1	0.1	0.4	129.1	35.5	-11.5
实施例 2	0.15	0.6	128.8	48.7	-11.8
实施例 3	0.25	1	128.7	47.7	-11.1
实施例 4	0.25	1	129.7	45.5	-11.6
实施例 5	0.25	1	129.9	46.1	-10.3
对比例 1	0	0	130.3	26.7	-11.3
对比例 2	0.15	0	130.8	18.1	-10.9
对比例 3	0	0.6	129.3	8.4	-12.6

[0066] 如表2所示,首先比较对比例1与对比例2~3,仅加入催化剂或封端剂正庚醇后,得到的改性PHA粒子的熔融焓发生了显著降低,从26.7J/g分别降低至18.1J/g(对比例2)与8.4J/g(对比例3),说明仅加入催化剂或正庚醇后,PHA的结晶结构发生了一定破坏。比较实施例4~5采用了不同的封端醇,正丁醇改性后PHA的结晶焓均从26.7J/g增加到45J/g左右,

说明不同的封端醇同样可以影响PHA的结晶结构。

[0067] 另外,实施例1~3与对比例1对比可以看出,随着催化剂与正庚醇的量增加,PHA的熔融焓发生了显著增加,从26.7J/g(对比例1)增加到了48.8J/g(实施例2);并且在图1中可以看到,随着封端剂的增加,在DSC熔融曲线中出现了重结晶峰,说明同时引入催化剂与正庚醇封端剂后,材料聚合物链在加热过程中更易形成有序结构,材料的结晶结构反而发生了明显的增强,结晶度变大,同时也提高了PHA的物理性质,有助于提高PHA的稳定性。

[0068] 【实施例8】

[0069] 羧基含量测试

[0070] 将实施例1~3和对比例1制备的改性PHA粒子,溶解于DMSO中,配置质量浓度0.05%,并采用 $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 的NaOH苯甲醇溶液进行滴定,测量端羧基含量。得到单位质量的PHA的端羧基 μmol 量,其结果如图2所示。

[0071] 在图2中可以看到,随着正庚醇的用量逐渐增加,改性PHA的端羧基含量显著降低,从对比例1的 $0.12 \mu\text{mol/L}$ 下降到 $0.0068 \mu\text{mol/L}$,说明通过本实验的反应挤出封端可以有效降低PHA的酸值,证实了封端反应的成功。

[0072] 【实施例9】

[0073] 封端改性PHA-PBAT薄膜材料制备

[0074] 以上所有PHA粒子,包括实施例1~3和对比例1~4,在美国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,L/D=40)中,与PBAT进行熔融共混改性,制备PHA-PBAT共混粒子。PBAT购买自巴斯夫,牌号FBblendC1200。将质量份数10份的改性PHA粒子与90份PBAT、0.5份环氧类扩链剂ADR(巴斯夫)、0.5份开口剂芥酸酰胺(江西智联塑化科技有限公司)、5份成核剂滑石粉(凯茵化工)共混,经塑化、反应、挤出。

[0075] 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段的温度分别为: 140°C 、 140°C 、 150°C 、 150°C 、 150°C 、 150°C 、 150°C 、 150°C 、 150°C 和 150°C ,螺杆转速设定在200rpm。用挤出机自带的失重式喂料器向双螺杆挤出机第1段投喂PHA混合料,喂料速度为:6kg/hr。运行稳定后,双螺杆挤出的压力为20~30bar,扭矩约46%。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,经过水浴冷却槽,用切粒机切成长度为5mm左右的圆柱形粒子,在 70°C 真空干燥箱中抽真空4hr后,收集封装备用。

[0076] 将上述所有PHA-PBAT共混粒子,在美国Thermo Fisher Scientific Inc.制造的HAAKE™ Rheomex OS单螺杆挤出机上吹膜,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,该单螺杆挤出机由HAAKETM PolyLabTM OS转矩流变仪平台控制。该挤出机共有四个加热段,从进料口到出口分别编号为1-4,并且配置了具有加热功能的口模直径19.5mm,口模缝隙0.5mm的吹膜口模,螺杆转速设为50rpm,各段温度分别设为: 50°C 、 135°C 、 145°C 和 145°C ,后续通过冷却、定型、牵伸、收卷制成薄膜。控制厚度在 $15 \mu\text{m}$ 左右。

[0077] 【实施例10】

[0078] 力学性能测试

[0079] 将实施例9中制备的薄膜,按照上文所述的步骤进行平行于拉伸方向(MD)进行薄膜样条的拉伸性能测试,所得结果见表3。

[0080] 表3对比例1和实施例1-3制备PHA-PBAT薄膜在MD方向的断裂延伸率与断裂强度

	厚度 (μm)	断裂延伸率 (%)	断裂强度 (Mpa)
对比例 1	15.4	564	28
实施例 1	17.8	558	18
实施例 2	18.6	542	21
实施例 3	17.4	676	27

[0082] 在表3中可以看到,相比于未添加正庚醇的对比例1,添加了正庚醇后,实施例1与实施例2的断裂延伸率并未有明显下降,而实施例3的断裂延伸率则有着显著的提高,说明经1份的正庚醇与催化剂改性后,PHA-PBAT薄膜的韧性有所增加,断裂延伸率显著提高。而另一方面,PHA-PBAT经正庚醇改性后,其断裂强度有所下降,说明正庚醇的改性可能会导致其强度下降。

[0083] 【实施例11】

[0084] 老化性能测试

[0085] 将实施例9中制备的四种薄膜,通过上文所述的氙灯加速老化设备进行实验,评测其不同老化时间下的断裂延伸率保留率($E(t)/E(0)$),结果如图3所示。对于对比例1与实施例1来说,在添加4份的封端剂后,实施例1的断裂延伸率保留率并未明显优于对比例1。随着老化时间增加,断裂延伸率显著下降,在96h后,对比例1与实施例1的保留率仅有18%左右;随着封端剂的进一步添加,对于添加了6份与1份正庚醇的实施例2与3来说,随着老化时间的进行,其断裂延伸率在同样的老化时间下,明显优于未添加封端剂的对比例1。在96h,实施例2的断裂延伸率保留率为65%,而对比例1仅有18%,其保留率有着三倍的提升。相比而言,实施例2的抗老化性能更优于添加了更多正庚醇的实施例3。

[0086] 通过老化实验说明,经过正庚醇反应挤出封端后,PHA薄膜的抗老化性能显著提高,说明通过本发明中高沸点一元醇封端改性后,可以起到提高PHA薄膜稳定性的作用。另外,将对比例4中采用正丁醇改性的PHA薄膜和实施例3中正庚醇改性的PHA薄膜在同样条件下老化,由图4中结果可以看出,对比例4中改性PHA薄膜的断裂延伸率显著小于对比例3中正庚醇改性的PHA薄膜。由此可见,采用本发明制备工艺得到的高沸点一元醇封端的PHA薄膜具有更优异的力学性能和耐老化性能,可以有效延长了PHA薄膜材料的使用寿命。

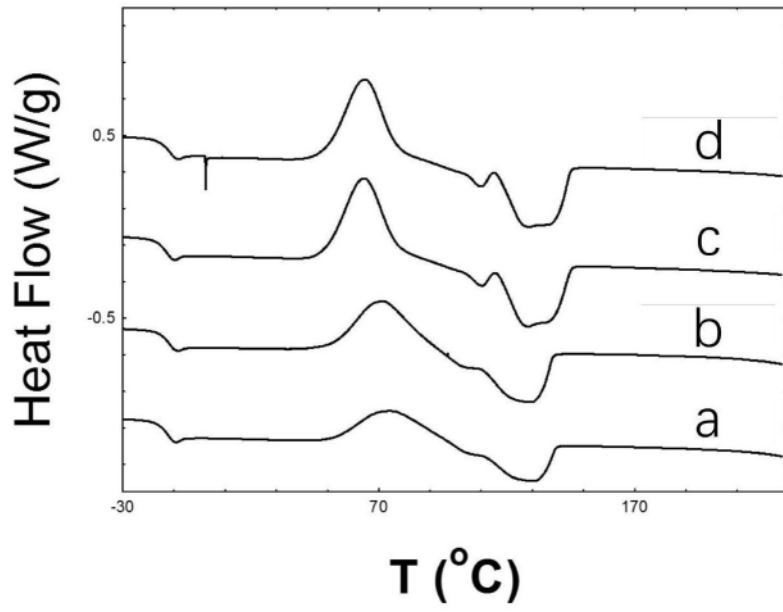


图1

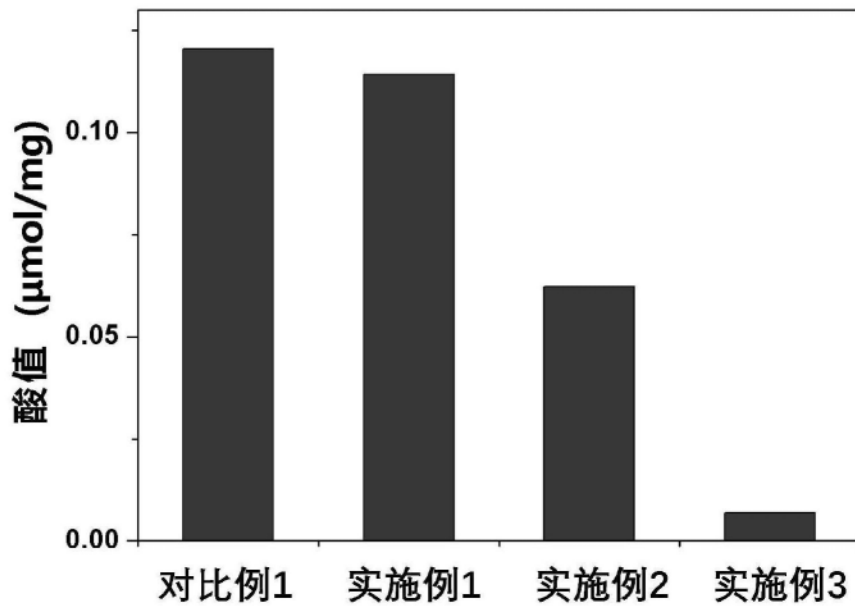


图2

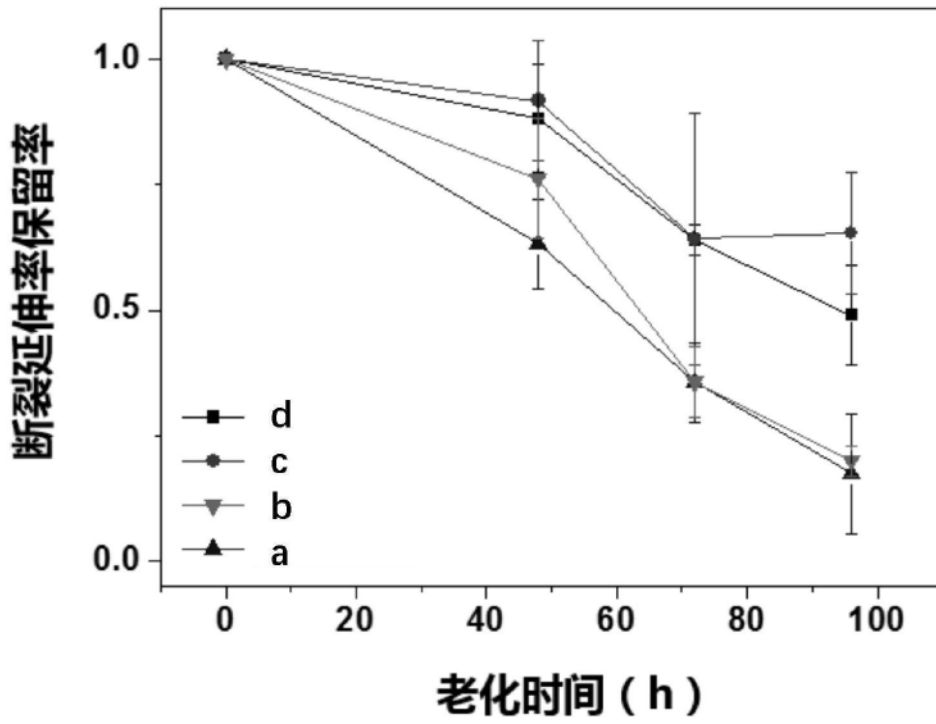


图3

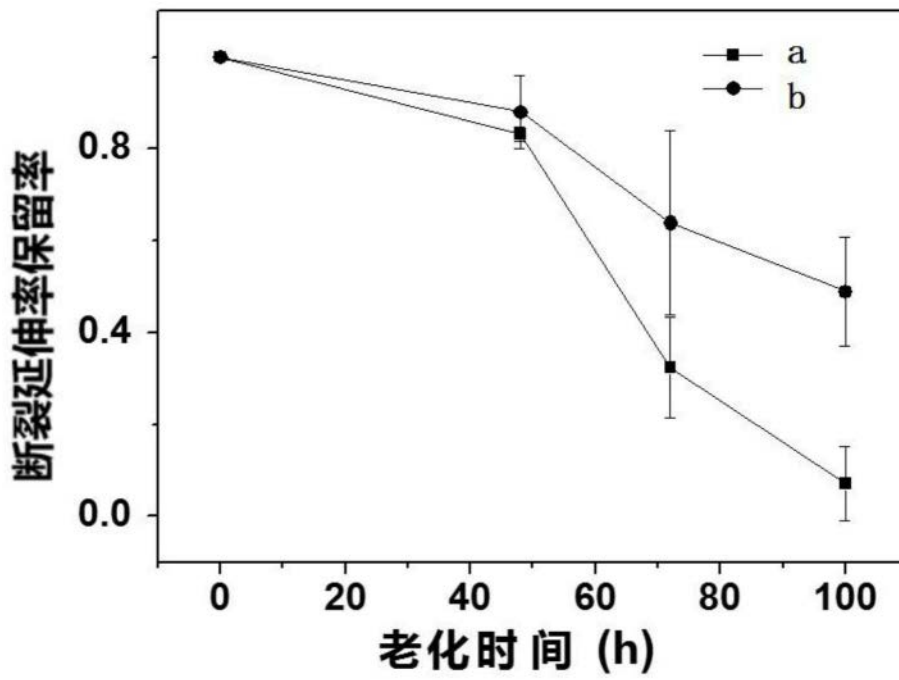


图4