



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107936501 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201610892111.7

C08F 220/28 (2006.01)

(22) 申请日 2016.10.13

审查员 肖静

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107936501 A

(43) 申请公布日 2018.04.20

(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 詹姆斯·洪学·王 周炳

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 51/02 (2006.01)

C08F 251/02 (2006.01)

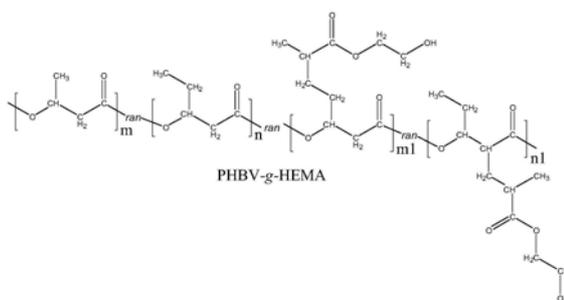
权利要求书1页 说明书19页 附图6页

(54) 发明名称

注塑制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种热塑性纤维素、微生物合成聚酯、反应性单体的共混物注塑制品,主要解决现有技术中热塑性纤维素低温加工过程中粘度高,注塑加工性差,使其应用领域受限的技术问题。本发明通过采用注塑制品,含接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物,以质量份数计,该接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物包括以下组分:1) 20至80份的热塑性纤维素;2) 80至20份的微生物合成聚酯;3) 0.1至10份的反应性单体;其特征在于所述共混物中反应性单体至少接枝到热塑性纤维素与微生物合成聚酯其一之上的技术方案,较好地解决了该问题,可用于可生物降解注塑制品的工业生产中。



1. 一种注塑制品,含接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物,以质量份数计,该接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物包括以下组分:

- (1) 20至80份的热塑性纤维素;
- (2) 80至20份的微生物合成聚酯;
- (3) 0.1至10份的反应性单体;
- (4) 0.01至1份的引发剂;

其特征在于所述共混物中反应性单体至少接枝到热塑性纤维素与微生物合成聚酯其一之上;所述反应性单体为甲基丙烯酸羟乙酯;所述热塑性纤维素为醋酸丁酸纤维素酯;所述微生物合成聚酯为聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯;所述引发剂为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁氰、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-2,5-二叔丁基过氧己烷中的至少一种;

所述共混物的熔体粘度在低剪切速率 100s^{-1} 条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值至少低50%,在高剪切速率 1363s^{-1} 条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值原料至少低45%。

2. 一种制备权利要求1所述的注塑制品的方法,将所需量的各组分经混合造粒之后,在注塑机上经熔融塑化后由注射螺杆注入到模具型腔中形成共混物熔体,所述共混物熔体在模具型腔中经保压,冷却后,脱离注塑模具成为所述的注塑制品。

3. 一种制备权利要求1所述的注塑制品的方法,把芯层材料或共混物加入到双料共同注塑机上经熔融塑化后由注射螺杆注入到模具型腔中,经过保压和冷却后脱离注塑模具成为注塑制品的核心层,将表层材料或共混物加入到另一个注塑机上并在装有核心层的另一个模具型腔中注射、保压和冷却形成表层后制备双层注塑制品;其中,所述的双层注塑制品至少一层为接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物,当两层都是接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物时,两层中的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物具有不同的组成比例的热塑性纤维素、微生物合成聚酯、反应性单体和引发剂。

注塑制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于注塑制品领域,具体涉及一种具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯的共混物注塑制品,本发明还涉及一种制备具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品的方法。

技术背景

[0002] 纤维素是地球上储量最多的有机高分子,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结构材料,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。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,因此纤维素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制品相对于石油基高分子制品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制品。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,及其衍生物制品在全球受到了日益增加的关注和研发,以开发出优质的绿色低碳环保制品。而经过生命循环评估(Life Cycle Assessment)确认的绿色低碳制品的广泛应用,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] 虽然纤维素具有原料上的低碳优点,但作为塑料注塑制品应用的纤维素量很少,这是由于纤维素的热分解温度低于其熔点而不具有热塑性质。为克服纤维素的这一缺陷,研究人员开发出了溶液法生产的再生纤维素,即把纤维素或纤维素衍生物先溶解在溶剂中,经过溶液加工成型,制备成薄膜或纺丝后再转变为纤维素,纺织工业中的粘胶纤维即采用这种方法制备。

[0005] 另外对于纤维素衍生物当其每个重复脱水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。由于这类纤维素衍生物的产量和产品种类有限,而工业化的此类产品的粘度比较高,在较低加工温度下尤其明显,不适合需要低熔体粘度的加工方法如纺丝、注塑等;目前纤维素酯和纤维素醚有很大一部分用作涂料或胶黏剂领域的添加剂【高振华,邸明伟,《生物质材料及应用》,2008】。因此,从加工应用的角度,有开发低粘度且具有良好加工性能的热塑性纤维素衍生物的技术需求,以满足相关原料的市场需求。

[0006] 截至目前,尚未有文献报导接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物的特殊流变行为,并且现有技术中没有提供有效降低热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物的熔体粘度的方法,使这一类的共混物的应用受到了限制。

[0007] 本发明公布了一种有效降低热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔体粘度的连续熔融挤出方法,发现了意想不到的现象与结果,公布了具有特殊流变性质的共混物组成,并成功将该共混物应用到了注塑制品领域。

发明内容

[0008] 本发明解决的技术问题之一是现有技术中热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔体粘度过高而不能应用于需要低熔体粘度制备的注塑制品的问题,提供一种具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品,该注塑制品采用的共混物材料可以有效地把共混物的粘度“意想不到”地降低到低于热塑纤维素和微生物合成聚酯起始原料的共混加成理论粘度;使得该共混物具有在较低温度下实现制成注塑制品的加工性能,优于现有技术同类共混物,并且由于共混物熔体粘度低,可使其在加工过程中更加节能。

[0009] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种制备具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品的方法,该方法得到的共混物的熔体粘度在低剪切速率(100s^{-1})条件下比两种起始原料的共混加成理论值至少低约50%;在高剪切速率(1363s^{-1})条件下比两种起始原料的共混加成理论值至少低45%。

[0010] 为了解决上述技术问题之一,本发明所采用的技术方案为:一种注塑制品,含接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物,以质量份数计,该接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物包括以下组分:

[0011] (1) 20至80份的热塑性纤维素;

[0012] (2) 80至20份的微生物合成聚酯;

[0013] (3) 0.1至10份的反应性单体;

[0014] 其中,所述共混物中反应性单体至少接枝到热塑性纤维素与微生物合成聚酯其中之一上。

[0015] 上述技术方案中,所述注塑制品由所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物制备而成,其中所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物具有特殊流变性质,例如但不限定优选该共混物的熔体粘度在低剪切速率 100s^{-1} 条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值至少低50%;在高剪切速率 1363s^{-1} 条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值原料至少低45%。

[0016] 上述技术方案中,所述的“两种主要起始原料”是指热塑性纤维素和微生物合成聚酯

[0017] 上述技术方案中,所述的热塑性纤维素的取代度优选大于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。

[0018] 上述技术方案中,所述的热塑性纤维素优选为醋酸丁酸纤维素酯、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。

[0019] 上述技术方案中,所述的微生物合成聚酯为由微生物发酵方法制备的既可以完全生物降解又完全生物基的聚酯。

[0020] 上述技术方案中,所述的微生物合成聚酯优选为:聚3-羟基丁酸酯(PHB),聚3-羟基戊酸酯(PHV),聚3-羟基己酸酯(PHH),聚3-羟基庚酸酯,聚3-羟基辛酸酯,聚3-羟基壬酸酯,聚3-羟基癸酸酯,聚3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基硬脂酸酯等微生物合成的均聚酯以及聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯(PHBV,P3HB3HV),聚3-羟基丁酸-4-羟基丁酸酯(P3HB4HB),聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯(PHBH_x或3HBH_x),聚3-羟基丁酸-3-羟基庚酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基辛酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基硬脂酸酯;聚3-羟基戊酸-3-羟基己酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基庚酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基辛酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基戊酸-3-羟基硬脂酸酯;聚3-羟基己酸-3-羟基庚酸酯,聚3-羟基己酸-3-羟基辛酸酯,聚3-羟基己酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基己酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基己酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基己酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基己酸-3-羟基硬脂酸酯;聚3-羟基庚酸-3-羟基辛酸酯,聚3-羟基庚酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基庚酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基庚酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基庚酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基庚酸-3-羟基硬脂酸酯;聚3-羟基辛酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基辛酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基辛酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基辛酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基辛酸-3-羟基硬脂酸酯;聚3-羟基壬酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基壬酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基壬酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基壬酸-3-羟基硬脂酸酯;聚3-羟基癸酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基癸酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基癸酸-3-羟基硬脂酸酯等微生物合成的共聚酯中的至少一种。

[0021] 上述技术方案中,所述的微生物合成聚酯更优选为:聚3-羟基丁酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯,聚3-羟基丁酸-4-羟基丁酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基辛酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基月桂酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基软脂酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基硬脂酸酯等中的至少一种。

[0022] 上述技术方案中,所述共混物的熔融指数比两种主要起始原料的共混加成理论值至少高约90%。

[0023] 上述技术方案中,所述的反应性单体为带有羟基、羧基、羰基、酯基、氨基、巯基、磺酸基、醚键、卤素、肽键、酸酐键等极性基团,且还含有不饱和碳碳双键的化合物中的至少一种。该反应性单体在一定条件下可以与共混物中的其它组分发生反应,进而以共价键接枝到其它组分上,起到特殊的改性效果。

[0024] 上述技术方案中,所述的反应性单体优选为马来酸酐类,丙烯酸类,甲基丙烯酸类,丙烯酸酯类,甲基丙烯酸酯类,丙烯酰胺类,甲基丙烯酰胺类等化合物中的至少一种。

[0025] 上述技术方案中,所述的共混物优选还包括:0.01到1质量份的引发剂。

[0026] 上述技术方案中,所述的引发剂为自由基引发剂,为在一定条件下可分解产生自由基的有机化合物,包括但不限于:酰基过氧化物,如过氧化苯甲酰(BPO);烷基(二烷基)

过氧化物,如双叔丁基过氧化物、双异丙苯基过氧化物、异丙苯基过氧化丁基、3,3,5-三甲基环己烷-1,1-二过氧叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷等;过酸酯,如过三甲基乙酸叔丁酯、过-2-乙基己酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化十二碳酸等;烷基过氧化氢,如叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢等;过氧化酮,如过氧化甲乙酮;偶氮类化合物,如偶氮二异丁氰(AIBN)等。

[0027] 上述技术方案中,所述的引发剂优选为过氧化苯甲酰,偶氮二异丁氰、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-2,5-二叔丁基过氧己烷等中的至少一种。

[0028] 上述技术方案中,所述热塑性纤维素优选为醋酸丁酸纤维素酯,微生物合成聚酯优选为聚3-羟基丁酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯等,反应性单体优选为甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等,引发剂优选为过氧化苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(双二五)等,此时混合物组分之间具有良好的相容性,并且混合物表现出特殊的流变性质,可以大大拓宽起始原料的使用范围,同时较低的熔体粘度可以降低材料加工过程中的能耗。

[0029] 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20至80质量份的热塑性纤维素,80至20质量份的微生物合成聚酯,0.1至10质量份的反应性单体和0.01至1质量份的引发剂,此时组分之间的协同增效作用最明显,得到的共混物流变性能和相容性均最佳。

[0030] 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。

[0031] 上述技术方案中,所述的共混物注塑制品的熔体粘度优选在低剪切速率(100s^{-1})条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值至少低65%(优选50至20质量份的微生物合成聚酯和50至80质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至8质量份,引发剂为0.05至0.2质量份),进一步优选至少低70%(更优选35质量份的微生物合成聚酯和65质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至6质量份,引发剂为0.075至0.15质量份)。

[0032] 上述技术方案中,所述的共混物注塑制品的熔体粘度优选在高剪切速率(1363s^{-1})条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值至少低60%(优选50至20质量份的微生物合成聚酯和50至80质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至8质量份,引发剂为0.05至0.2质量份),进一步优选至少低65%(更优选35质量份的微生物合成聚酯和65质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至6质量份,引发剂为0.075至0.15质量份)。

[0033] 上述技术方案中,所述的共混物注塑制品的熔融指数优选比两种主要起始原料的共混加成理论值至少高约90%,进一步优选为至少高约200%(优选50至20质量份的微生物合成聚酯和50至80质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至8质量份,引发剂为0.05至0.2质量份),更优选为至少高约300%(更优选35质量份的微生物合成聚酯和65质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至6质量份,引发剂为0.075至0.15质量份)。

[0034] 上述技术方案中,所述的微生物合成聚酯(聚羟基脂肪酸酯)包括短侧链聚羟基脂肪酸酯和中侧链聚羟基脂肪酸酯。短侧链聚羟基脂肪酸酯包括含有4个和5个碳单元的聚羟基脂肪酸如聚3-羟基丁酸酯,3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯,可以由多种细菌包括*Ralsonia eutropha*、*Alcaligenes latus*合成。这一类的聚羟基脂肪酸酯的结晶度较高如聚3-羟基丁

酸酯 (PHB) 的结晶度可以达到70%，熔点高 (约180℃) 且较接近PHB的分解温度而不易热塑加工；PHB属于高模量 (可达到3.5GPa) 高强度 (>40MPa)，但材料的断裂伸长率 (约5%左右) 较低。3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯 (PHBV) 的结晶度 (约60%) 稍低于PHB，其熔点低于PHB，随着PHBV中羟基戊酸含量的增加其熔点降低。PHBV的热塑加工温度窗口较PHB宽，但是PHBV的结晶速度较慢，可以达到几分钟或更长，热塑加工也比较困难。

[0035] 中侧链聚羟基脂肪酸酯包括含有6个和14个碳单元的聚羟基脂肪酸如聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯，聚3-羟基丁酸-3-羟基辛酸酯，聚3-羟基丁酸-3-羟基壬酸酯，聚3-羟基丁酸-3-羟基癸酸酯，聚3-羟基丁酸-3-羟基月桂酸酯等，可以由*Pseudomonas putida*等微生物合成。这类聚羟基脂肪酸酯的熔点低，而且随着中侧链单元的碳原子数和含量的增加其延展性显著提高，有的甚至会有类似弹性体的延展性和可恢复形变。其中聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯特别适用于本发明。

[0036] 为了解决上述技术问题之二，本发明所采用的技术方案为：一种制备上述技术方案任一所述的具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品的方法，采用熔融共混，将所需量的各组分在熔融状态下进行均匀混合，将共混物熔体冷却造粒，共混物粒子在一个注塑机上熔融塑化后由注射螺杆注入到一个模具型腔中，共混物熔体在模具型腔中在一定的压力和保压时间，经过冷却后脱离注塑模具成为注塑制品。

[0037] 上述技术方案中，所需量的各组分包括所需量的热塑性纤维素，所需量的微生物合成聚酯，所需量的反应性单体，进一步优选包括所需量的引发剂。

[0038] 上述技术方案中，所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔融共混方法优选为双螺杆连续挤出方法。

[0039] 上述技术方案中，所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔融共混方法优选包括将热塑性纤维素粉末经过连续挤出造粒然后再与微生物合成聚酯、反应性单体和引发剂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。

[0040] 上述技术方案中，所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔融共混方法优选包括将热塑性纤维素粉末经过连续挤出造粒然后再与微生物合成聚酯、反应性单体和引发剂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。

[0041] 上述技术方案中，所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔融共混方法优选包括将热塑性纤维素粉末与微生物合成聚酯、反应性单体和引发剂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挤出造粒。

[0042] 上述技术方案中，所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔融共混方法的螺杆转速优选为50rpm到1500rpm。

[0043] 上述技术方案中，所述的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物熔融共混方法的温度优选为140℃到240℃。

[0044] 为了解决上述技术问题之二，还可以选择另外一种制备上述技术方案任一所述的具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品的方法：把芯层材料或共混物加入到一个双料共同注塑机上经塑化、熔化后由注射螺杆注入到一个模具型腔中，经过保压和冷却后脱离注塑模具成为注塑制品的核心层，将表层材料或共混物加入另一个注塑机上并在一个装有核心层的第二个模具型腔中注射、保压和冷却形成

表层后制备双层注塑制品；其中，所述的双层注塑制品至少一层为接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物，当两层都是接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物时，两层中的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物具有不同的组成比例的热塑性纤维素、微生物合成聚酯、反应性单体和引发剂。

[0045] 上述技术方案中，所述的双层注塑制品核心层厚度占双层注塑制品总厚度（包括核心层和表层）的95到55%。

[0046] 上述技术方案中，所述的双层注塑制品的表层部分与核心部分的物理性质、化学性质和机械性质等可以有所不同，如表层部分比核心部分有更高的韧度，使该注塑制品在受到外部应力和冲击力的作用下不易损坏；或表层部分比核心部分有更高的耐磨度，该注塑制品在受到外部机械磨损作用下不易损坏等。

[0047] 上述技术方案中，所述芯层材料和表层材料为与本发明所述的共混物完全不同的材料如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃弹性体、乙丙橡胶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚胺酯等。

[0048] 下面对本发明所用材料及制备方法简单介绍如下：

[0049] 1. 热塑性纤维素

[0050] 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脱水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)，其定义为每个重复脱水葡萄糖单元上三个羟基中取代的平均个数，最大值为3.0（3个羟基被全部取代），最低值为0（纯纤维素）。

[0051] 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。

[0052] 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%质量分数的丁酰成分，2.8%质量分数的乙酰成分，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、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型纤维素酯。

[0053] 2. 微生物合成聚酯

[0054] 本发明的微生物合成聚酯由微生物发酵方法制备的既可以完全生物降解又完全生物基的聚酯。该生物聚酯包括均聚物 (homopolymer)，即由一种羟基脂肪酸酯形成的聚酯包括聚3-羟基丁酸酯 (PHB)，聚3-羟基戊酸酯 (PHV)，聚3-羟基己酸酯 (PHH)，聚3-羟基庚酸酯，聚3-羟基辛酸酯，聚3-羟基壬酸酯，聚3-羟基癸酸酯，聚3-羟基癸酸酯，聚3-羟基月桂酸酯，聚3-羟基软脂酸酯，聚3-羟基硬脂酸酯等。

[0055] 适合本发明的微生物合成聚酯包括由两种或两种以上羟基脂肪酸酯形成的共聚酯包括聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯 (PHBV, P3HB3HV)，聚3-羟基丁酸-4-羟基丁酸酯

(P3HB4HB), 聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯(PHBH_x或3HBH_x), 聚3-羟基丁酸-3-羟基庚酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基辛酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基壬酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基硬脂酸酯; 聚3-羟基戊酸-3-羟基己酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基庚酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基辛酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基壬酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基戊酸-3-羟基硬脂酸酯; 聚3-羟基己酸-3-羟基庚酸酯, 聚3-羟基己酸-3-羟基辛酸酯, 聚3-羟基己酸-3-羟基壬酸酯, 聚3-羟基己酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基己酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基己酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基己酸-3-羟基硬脂酸酯; 聚3-羟基庚酸-3-羟基辛酸酯, 聚3-羟基庚酸-3-羟基壬酸酯, 聚3-羟基庚酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基庚酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基庚酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基庚酸-3-羟基硬脂酸酯; 聚3-羟基辛酸-3-羟基壬酸酯, 聚3-羟基辛酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基辛酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基辛酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基辛酸-3-羟基硬脂酸酯; 聚3-羟基壬酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基壬酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基壬酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基壬酸-3-羟基硬脂酸酯; 聚3-羟基癸酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基癸酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基癸酸-3-羟基硬脂酸酯等。

[0056] 特别适合本发明的微生物合成聚酯包括聚3-羟基丁酸酯, 3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯, 聚3-羟基丁酸-4-羟基丁酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基辛酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基壬酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基癸酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基月桂酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基软脂酸酯, 聚3-羟基丁酸-3-羟基硬脂酸酯等。

[0057] 本发明中的微生物合成聚酯可以由细菌、酵母等生物发酵法制备, 可以使用的碳源包括各种糖类化合物或脂类物质如葡萄糖、蔗糖、果糖、大豆油、菜籽油等。培养液中的微生物(例如 *Alcaligenes eutrophus* 等) 在经细胞分裂繁殖到所需的数量时, 然后可控制培养液中的氮、磷的含量以抑制其繁殖过程, 细菌在营养中氮、磷受限的条件下开始已合成聚羟基脂肪酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHA) 的方式储存碳。经过一定时间后, 在发酵液中可以达到较高的浓度如10-400克/升, 在干燥的细菌细胞中的重量可以达到80%或以上, 然后聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 从细胞中经破坏细胞壁(如利用表面活性剂)、溶剂萃取等方法分离出来。

[0058] 聚羟基脂肪酸酯可以由天然微生物或经过基因重组微生物制备。微生物的类别包括细菌、酵母等。聚羟基脂肪酸酯还可以把含有PHA合成酶的转基因植物包括玉米、烟草、柳枝稷 (switchgrass) 合成, 收获的转基因植物经过溶剂萃取收集聚羟基脂肪酸酯。

[0059] 聚羟基脂肪酸酯包括短侧链聚羟基脂肪酸酯和中侧链聚羟基脂肪酸酯。短侧链聚羟基脂肪酸酯包括含有4个和5个碳单元的聚羟基脂肪酸如聚3-羟基丁酸酯, 3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯, 可以由多种细菌包括 *Ralstonia eutropha*、*Alcaligenes latus* 合成。这一类的聚羟基脂肪酸酯的结晶度较高如聚3-羟基丁酸酯 (PHB) 的结晶度可以达到70%, 熔点高(约180°C) 且较接近PHB的分解温度而不易热塑加工; PHB属于高模量(可达到3.5GPa) 高强度(>40MPa), 但材料的断裂伸长率(约5%左右) 较低。3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯 (PHBV) 的结晶度(约60%) 稍低于PHB, 其熔点低于PHB, 随着PHBV中羟基戊酸含量的增加其熔点降低。PHBV的热塑加工温度窗口较PHB宽, 但是PHBV的结晶速度较慢, 可以达到几分钟或更长, 热

塑加工也比较困难。

[0060] 中侧链聚羟基脂肪酸酯包括含有6个和14个碳单元的聚羟基脂肪酸如聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基辛酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基壬酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基癸酸酯,聚3-羟基丁酸-3-羟基月桂酸酯等,可以由*Pseudomonas putida*等微生物合成。这类聚羟基脂肪酸酯的熔点低,而且随着中侧链单元的碳原子数和含量的增加其延展性显著提高,有的甚至会有类似弹性体的延展性和可恢复形变。其中聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯特别适用于本发明。

3. 反应性单体

[0061] 本发明中所述的反应性单体为带有极性基团的乙烯基化合物,所述的极性基团包括但不限于:羟基、羧基、羰基、酯基、氨基、巯基、磺酸基、醚键、卤素、肽键、酸酐键等。所述的反应性单体在一定条件下可以与共混物中的其它组分发生反应,进而以共价键接枝到其它组分上,起到特殊的改性效果。

[0062] 本发明中优选的反应性单体为马来酸酐类,丙烯酸类,甲基丙烯酸类,丙烯酸酯类,甲基丙烯酸酯类,丙烯酰胺类,甲基丙烯酰胺类等化合物中的至少一种。更优选的反应性单体为甲基丙烯酸酯类,如甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等中的至少一种。

4. 引发剂

[0064] 本发明中所述的引发剂为自由基引发剂,其在一定条件下可分解产生自由基的有机化合物,包括但不限于:酰基过氧化物,如过氧化苯甲酰(BPO);烷基(二烷基)过氧化物,如双叔丁基过氧化物、双异丙苯基过氧化物、异丙苯基过氧化丁基、3,3,5-三甲基环己烷-1,1-二过氧叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷等;过酸酯,如过三甲基乙酸叔丁酯、过-2-乙基己酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化十二碳酸等;烷基过氧化氢,如叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢等;过氧化酮,如过氧化甲乙酮;偶氮类化合物,如偶氮二异丁氰(AIBN)等。

[0065] 适用于本发明的引发剂优选为过氧化苯甲酰,偶氮二异丁氰、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-2,5-二叔丁基过氧己烷等中的至少一种。更优选的引发剂为过氧化苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷中的至少一种。

5. 接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物

[0067] 本发明公布的共混物由一种热塑性纤维素,一种可生物降解的微生物合成聚酯,一种反应性单体和一种引发剂组成,其中含有20至80质量份的热塑性纤维素,80至20质量份的微生物合成聚酯,0.1至10质量份的反应性单体和0.01至1质量份的引发剂。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。

[0068] 聚合物共混物的诸多物化性质(如熔体粘度、熔融指数等)主要由构成它的聚合物种类和组成比例决定。聚合物种类主要决定了共混物组分之间的“相容性(compatibility)”,相容性是不同聚合物之间相互作用的一个量度,当不同聚合物之间作用较强,可以使其在分子尺度上稳定均匀混合时,称为互溶(miscible)体系;另一些聚合物之间的相互作用稍弱,虽然不能在分子尺度互溶,但仍可在纳米尺度或微米尺度稳定均匀分散,称这类共混物为相容(compatible)体系;另外一些聚合物之间相互作用很弱,即使被

强制混合,它们也倾向于形成各自的相区,这类共混物则为不相容(incompatible)体系。不相容体系中不同组分有明显的相分离,即形成相分离系统(phase separated system)。聚合物共混物玻璃化转变温度(“ T_g ”)信息可以作为各组分之间相容性好坏的一个简单判断依据【《多组分聚合物—原理、结构和性能》,王国建编著,2013,p.20-22】,若共混物分别保持原料组分的玻璃化转变温度,则表明组分之间相容性不好,而当共混物只有一个玻璃化转变温度时,则表明组分之间相容性较好。在聚合物种类确定的情况下,共混物的一些理化性质(如熔体粘度、熔融指数等)与其组成比例存在一定的函数关系【《塑料工程手册上册》,黄锐主编,2000,p.633-637;Melt Rheology of Polymer Blends from Melt Flow Index, International Journal of Polymeric Materials,1984,10,p.213-235】,人们可以据此大致推测甚至设计具有特定性质的共混物。在一些相容性不好的共混体系中,可能发生共混物粘度低于原料组分的情况【《第四统计力学》,金日光著,1998,p.630-633】,出现该现象的原因目前尚无定论,其中一种解释为不同相之间的界面滑移导致混合后整体粘度下降。类似现象在相容性较好的共混物体系中尚未有报导,若能在相容性较好的体系中运用以上现象,必定有极大的潜力。

[0069] 本发明公布的共混物组成中还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反应性单体和引发剂,该反应性单体跟普通的增塑剂不同,其具有较高的反应性,在高剪切速率,高熔体温度(200℃以上)以及引发剂的存在下的双螺杆挤出机中,极易发生自由基反应,理论上反应性单体可接枝在共混物组分中任意C-H键上(图1和图2为本发明中两种可能生成的结构示意图),其作用明显不同于增塑剂,并且反应挤出后,未反应的单体会在脱挥过程中被脱除,因此简单将反应性单体视为增塑剂来解释混合体系粘度下降并不成立。引发剂不仅加入量很少,并且其在高温下易分解产生自由基而被消耗掉。反应接枝之后,由于接枝单体的存在热塑性纤维素与生物降解聚酯之间的相互作用相比于相同组成而未接枝的共混物会更强。综上所述,本发明公布的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物的特殊流变性质,由组分之间的特殊相互作用导致,并且本混合体系组分之间的相容性良好,在相容共混体系中,混合后粘度降低的现象较少,也很少有文献资料有相关报导。

[0070] 有多种方法可以描述共混物的性质,加成规则是其中最简单的一种。利用加成规则可以大体推测一些高分子共混物的理论性质,其加成理论可以用如下公式表达(此处仅考虑主要组分,忽略含量在2%以下的组分):

$$[0071] \quad P = c_1 P_1 + c_2 P_2$$

[0072] P为共混物的性质, c_1 和 P_1 为组分1的浓度和性质; c_2 和 P_2 为组分2的浓度和性质。本发明的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物的性质(P),如熔体表观粘度、熔融指数等可以利用加成规则计算出理论预测的数值,即定义为“加成理论值”,该数值可以与实验检测的表观粘度、熔融指数等数值相比较。组分的浓度可以用质量分数或体积分数表达,本发明选择用质量分数计算理论数值。

[0073] 本发明的一项具体体现的共混物组成包括20至80质量份的热塑性醋酸丁酸纤维素酯,80至20质量份的聚3-羟基丁酸酯或聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯或聚3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯等微生物合成聚酯,0.1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反应性单体和0.01至1质量份的过氧化苯甲酰或双二五等引发剂,其特征在于共混

物的熔体粘度在低剪切速率 (100s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低 50%。一些更优选组成的共混物的熔体粘度在低剪切速率 (100s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低 65%；一些最优选组成的共混物的熔体粘度在低剪切速率 (100s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低 70%。

[0074] 本发明的一项具体体现的共混物组成包括 20 至 80 质量份的热塑性醋酸丁酸纤维素酯, 80 至 20 质量份的聚 3-羟基丁酸酯或聚 3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯或聚 3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯等微生物合成聚酯, 0.1 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反应性单体和 0.01 至 1 质量份的过氧化苯甲酰或双二五等引发剂, 其特征在于共混物的熔体粘度在高剪切速率 (1363s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低 45%。一些更优选组成的共混物的熔体粘度在高剪切速率 (1363s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低 60%；一些最优选组成的共混物的熔体粘度在高剪切速率 (1363s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低 65%。

[0075] 本发明的一项具体体现的共混物组成包括 20 至 80 质量份的热塑性醋酸丁酸纤维素酯, 80 至 20 质量份的聚 3-羟基丁酸酯或聚 3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯或聚 3-羟基丁酸-3-羟基己酸酯等微生物合成聚酯, 0.1 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反应性单体和 0.01 至 1 质量份的过氧化苯甲酰或双二五等引发剂, 其特征在于共混物的熔融指数比两种主要起始原料的混合加成理论值至少高约 90%。一些更优选组成的共混物的熔融指数比两种主要起始原料的混合加成理论值至少高 200%；一些最优选组成的共混物的熔融指数比两种主要起始原料的混合加成理论值至少高 300%。

[0076] 本发明的按一定比例组成的共混物“不寻常地”、“意想不到地”具有比主要起始原料: 纯热塑性纤维素和微生物合成聚酯起始原料的混合加成理论值更低的表观剪切粘度, 即在“表观粘度—组成”关系图中呈现“凹型”曲线, 表现为“熔体粘度阱” (Melt Viscosity Well) 现象, 显示该共混物具有表观粘度的“反协同效应” (Antagonistic Effect or Anti-Synergistic Effect)。

[0077] 本发明的按一定比例组成的共混物“不寻常地”、“意想不到地”具有比主要起始原料: 纯热塑性纤维素和微生物合成聚酯起始原料的混合加成理论值更高的熔融指数 (MFR: Melt Flow Rate), 即在“熔融指数—组成”关系图中, 呈现“凸型”曲线, 表现为“熔融指数峰” (MFR Peak) 现象, 显示该共混物具有熔融指数的“协同效应” (Synergistic Effect)。

[0078] 6. 制备接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物的方法

[0079] 本发明的一种制备接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物的方法。该方法在一个连续过程中把所需量的热塑性纤维素, 所需量的微生物合成聚酯、所需量的反应性单体和所需量的引发剂在熔融状态下进行均匀混合, 并挤出造粒, 所制备的共混物特征在于其熔体粘度在低剪切速率 (100s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值至少低 50%；在高剪切速率 (1363s^{-1}) 条件下比两种主要起始原料的共混加成理论值至少低 45%，并且该共混物的熔融指数比两种主要起始原料的共混加成理论值至少高约 90%。

[0080] 本发明的连续熔融制备方法包括两步法和一步法。在两步法中, 热塑性纤维素粉末首先经过单螺杆或双螺杆挤出机造粒, 然后把热塑性纤维素颗粒、微生物合成聚酯颗粒、反应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

个具体体现是采用多个喂料机分别把热塑性纤维素颗粒、微生物合成聚酯颗粒、反应性单体和引发剂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反应挤出造粒。

[0081] 本发明的一步法把热塑纤维素粉末不经过热加工造粒而直接利用一个喂料机按一定的喂料速率添加入双螺杆挤出机的喂料口,同时微生物合成聚酯颗粒、反应性单体和引发剂用其它喂料机按一定的喂料速率添加入双螺杆挤出机的喂料口,进行双螺杆挤出,挤出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方法经过风冷然后切粒。

[0082] 适合于本发明的挤出温度优选为140℃到热塑性纤维素和微生物合成聚酯的热分解温度低者,更优选的挤出温度为140℃到240℃。挤出机的转速优选为50rpm到1500rpm,更优选为100rpm至800rpm。

[0083] 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。

[0084] 本发明展示的双螺杆连续熔融共挤出的方法制备的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混具有“意想不到”的低熔体粘度。本发明的一种具体体现是在相同条件下,共混物的熔体粘度低于热塑性纤维素和微生物合成聚酯起始原料的混合加成理论值。该粘度降低具有普遍性,包括在较低剪切速率如 100s^{-1} 和在较高的剪切速率如 1363s^{-1} 。在 100s^{-1} 剪切速率下,其共混物的熔体粘度比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低50%。一些更优选组成(50至20质量份的微生物合成聚酯和50至80质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至8质量份,引发剂为0.05至0.2质量份)的共混物的熔体粘度比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低65%,一些最优选组成(35质量份的微生物合成聚酯和65质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至6质量份,引发剂为0.075至0.15质量份)的共混物的熔体粘度比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低70%。在 1363s^{-1} 剪切速率下,共混物的熔体粘度比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低45%,一些更优选组成(优选50至20质量份的微生物合成聚酯和50至80质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至8质量份,引发剂为0.05至0.2质量份)的共混物的熔体粘度比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低60%,一些最优选组成(35质量份的微生物合成聚酯和65质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至6质量份,引发剂为0.075至0.15质量份)的共混物的熔体粘度比两种主要起始原料的混合加成理论值至少低65%。

[0085] 本发明制备的接枝改性的热塑纤维素与微生物合成聚酯共混物材料的一种具体体现是共混物的熔融指数高于两种主要起始原料的混合加成理论值。优选组成的共混物的熔融指数高于两种主要起始原料的混合加成理论值至少约90%,更优选组成(50至20质量份的微生物合成聚酯和50至80质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至8质量份,引发剂为0.05至0.2质量份)的共混物的熔融指数高于两种主要起始原料的混合加成理论值至少200%,最优选组成(35质量份的微生物合成聚酯和65质量份的热塑性纤维素,反应性单体为2至6质量份,引发剂为0.075至0.15质量份)的共混物的熔融指数体可以高于两种主要起始原料的混合加成理论值至少300%。

[0086] 7. 制备接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品的方法

[0087] 本发明公布一种制备具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品的方法,其特征在于该共混物由20至80质量份的热塑性纤维素,80至20质量份的微生物合成聚酯,0.1至10质量份的反应性单体和0.01至1质量份的引发剂组成。该共混物由上文所述的连续熔融挤出共混法制备得到。共混物的熔体粘度在低剪切速率(100s^{-1})条件下比两种主要原料的加成理论值至少低50%;在高剪切速率(1363s^{-1})条件下比两种主要原料的加成理论值至少低45%。共混物比主要起始原料具有更好的注塑加工性能,该方法中共混物在一个注塑机上塑化、熔化后由注射螺杆注入到一个模具型腔中,共混物熔体在模具型腔中在一定的压力和保压时间,经过冷却后脱离注塑模具成为注塑制品。

[0088] 在注塑成型过程中,本发明的共混物经过一个加料斗加入到一个螺杆式注射机,注射机的筒体由电加热系统加热到一定的温度,适合的注射机筒体的温度为 160°C 到 240°C ,更适合的温度为 180°C 到 220°C 。

[0089] 在一个注射循环中,注射机通过螺杆旋转的机械能量和加热筒体提供的热能把共混物塑化和熔化,并在一定的时间内以一定的压力和速度将一定质量的共混物熔体注入一个已经关闭的模具型腔中;注射之后螺杆继续施加压力并持续保持一定的压力(保压压力),以增加共混物熔体的密度来避免注塑制品收缩现象,适合的保压压力为5巴(bar)(0.5MPa)到2000巴(200MPa)。然后模具进入冷却阶段,冷却由注塑模具内的冷却管路内流动的冷却液(水或其它液体)完成,适合的模具温度为 5°C 到 100°C ,更好的模具温度为 10°C 到 80°C ,最好的模具温度为 20°C 到 60°C ,。在模具中的冷却时间为1秒到200秒,更好的冷却时间为5秒到100秒,最好的冷却时间为10秒到80秒。冷却后的注塑制品在顶料杆(ejector)的作用下脱离模具。

[0090] 本发明的共混物注塑制品的包括不同的尺寸和形状。本发明的共混物由于其特殊的流变性质可以制备很薄的注塑制品。本发明的注塑制品的优选厚度为100微米到50毫米,在一些具体体现中注塑制品的厚度为250微米到25毫米,还有一些具体体现中注塑制品的厚度为500微米到5毫米。

[0091] 本发明的注塑制品包括单层注塑制品和双层或多层注塑制品。在双层注塑机包括两个独立的注塑系统:1)一个注塑机负责注射双层注塑制品的核心部分,该注塑机可以注射本发明的具有特殊流变性质的共混物;2)一个注塑机负责注射双层注塑制品的表层部分,热塑性表层材料加入到这个注塑机中并在一个装有核心层的第二个模具型腔中注射、保压和冷却形成表层后制备双层注塑制品。其中该表层部分可以是本发明的特殊共混物但与注塑制品的核心部分组成有所不同,例如表层部分可以是含有20质量份的热塑性纤维素和80质量份的微生物合成聚酯以及所需量的反应性单体和引发剂;核心部分含有60质量份的热塑性纤维素和40质量份的微生物合成聚酯以及所需量的反应性单体和引发剂;另一个具体体现是该表层材料为与本发明完全不同的材料如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃弹性体、乙丙橡胶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚胺酯等。

[0092] 双层注塑制品中核心层厚度占双层注塑制品总厚度(包括核心层和表层)的95到55%。更优选的双层注塑制品中核心层厚度占双层注塑制品总厚度的90到60%。进一步优

选的双层注塑制品中核心层厚度占双层注塑制品总厚度的80到65%。

[0093] 由于组成的不同,注塑制品的表层部分与核心部分的物理性质、化学性质和机械性质等也有所不同,本发明一个具体体现是注塑制品的表层部分比核心部分有更高的韧度,该注塑制品在受到外部应力和冲击力的作用下不易损坏。另一个具体体现是注塑制品的表层部分比核心部分有更高的耐磨度,该注塑制品在受到外部机械磨损作用下不易损坏。多层注塑制品具有比单层注塑制品有更为广泛的应用。通过制备双层注射制品,我们可以有效地在注塑制品中引入绿色低碳的热塑性纤维素材料。共混物注塑制品的双螺杆挤出温度为140℃到240℃,较好的挤出温度为160℃到220℃。双螺杆挤出机的转数为10到500rpm,较好的转速为20到300rpm。

[0094] 采用本发明公布的连续挤出共混方法制备得到的具有特殊流变性质的接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物注塑制品,具有比两种主要起始原料混合加成理论值更低的熔体粘度,更高的熔融指数,更佳的注塑性能,适用于制备大体积、薄壁厚的注塑制品,具有广阔的应用潜力,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0095] 图1 一种可能的HEMA接枝改性PHBV (PHBV-g-HEMA)的结构示意图。

[0096] 图2 一种可能的HEMA接枝改性CAB (CAB-g-HEMA)的结构示意图。

[0097] 图3 180℃下,各混配粒子表观剪切粘度与剪切速率的关系。

[0098] 图4 180℃下,各混配粒子在100s⁻¹的剪切速率下,表观剪切粘度与组成之间的关系,图中虚线为PHBV与CAB的加成理论计算数值线。

[0099] 图5 180℃下,各混配粒子在1363s⁻¹的剪切速率下,表观剪切粘度与组成之间的关系,图中虚线为PHBV与CAB的加成理论计算数值线。

[0100] 图6 各混配粒子的DSC降温曲线。

[0101] 图7 各混配粒子的DSC第二次升温曲线。

[0102] 图8 各混配粒子玻璃化温度与组成的关系。

[0103] 图9 各混配粒子在空气气氛下的TGA曲线。

[0104] 图10 各混配粒子的熔融指数(190℃,2.16kg)与组成之间的关系,图中虚线为PHBV与CAB的加成理论计算数值线。

[0105] 图11 各共混物注塑样条的形貌。

[0106] 本发明按以下方法进行性能测定:

[0107] 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。

[0108] 流变行为测定方法:采用Malvern Instruments Rosand RH7热高压毛细管流变仪测定,处理软件为Launch Flowmaster® 8.60版。测试选用压力为10000Psi的传感器以及16/1.0/180的圆孔型毛细管口模。装样品时为分批装填压实,测试前需经过两次0.5MPa的预压和2分钟的预热过程,以确保粒子在所选温度下(180℃)完全熔融和压实。

[0109] 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。

[0110] 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2min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(“ ΔH ”)等信息。

具体实施方式

[0111] 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。

[0112] 【对比例1】

[0113] 本发明中所用到的聚3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯(PHBV)由宁波天安生物科技有限公司生产,牌号为ENMAT™ Y1000P。原料ENMAT™ Y1000P PHBV粒子,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)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ENMAT™ Y1000P PHBV原料喂至双螺杆中,下料速度为1600g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:160℃,170℃,180℃,180℃,180℃,180℃,180℃,180℃,180℃和180℃,螺杆转速设定在200rpm,稳定后,熔体温度在206℃左右,扭矩在48.5-60%。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21.3g/10min。

[0114] 【对比例2】

[0115] 本发明中所用到的醋酸丁酸纤维素酯(CAB)由美国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,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粉末加料器,经过标定后用于将Eastman™ CAB-381-0.5原料喂至双螺杆中,下料速度为1600g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:160℃,170℃,180℃,180℃,180℃,180℃,180℃,180℃,180℃和180℃,螺杆转速设定在200rpm,稳定后,熔体温度在198℃左右,扭矩在50-54.5%。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8.7g/10min。

[0116] 【实施例1】

[0117] 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 PHBV 与 CAB 总质量的 2%。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%, 即 PHBV 与 CAB 总质量的 1%。将 ENMAT™ Y1000P PHBV 和 Eastman™ CAB-381-0.5 按照 4:1 的质量比, 并加入所需量的 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。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: 1600g/hr。挤出机 2-11 段的温度分别为: 160°C, 170°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C 和 180°C, 螺杆转速设定在 200rpm, 稳定后, 熔体温度在 205°C 左右, 扭矩在 32.5-36%。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, 样条冷却硬化速度较慢, 需收集待其完全硬化 (约 15 分钟) 后, 用切粒机切成 3mm 左右的圆柱形粒子。收集粒子, 在 60°C 真空干燥箱中抽 4hr 后, 封装备用。该粒子在 190°C, 2.16kg 下的熔融指数为 35.5g/10min。根据以上投料以及加工条件, 除了一些副反应以外, 体系中可生成 HEMA 接枝改性的 PHBV (图 1 为一种可能的 PHBV-g-HEMA 结构示意图) 和/或 HEMA 接枝改性的 CAB 结构 (图 2 为一种可能的 CAB-g-HEMA 结构示意图), 在一定程度上增大组分分子量的同时, 还能增强组分之间的相容性和相互作用。

[0118] **【实施例 2】**

[0119] 将 ENMAT™ Y1000P PHBV 和 Eastman™ CAB-381-0.5 按照 13:7 的质量比, 并加入所需量的 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。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: 1600g/hr。挤出机 2-11 段的温度分别为: 160°C, 170°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C 和 180°C, 螺杆转速设定在 200rpm, 稳定后, 熔体温度在 205°C 左右, 扭矩在 28-32%。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, 样条冷却硬化速度较慢, 需收集待其完全硬化 (约 45 分钟) 后, 用切粒机切成 3mm 左右的圆柱形粒子。收集粒子, 在 60°C 真空干燥箱中抽 4hr 后, 封装备用。该粒子在 190°C, 2.16kg 下的熔融指数为 48.1g/10min。

[0120] **【实施例 3】**

[0121] 将 ENMAT™ Y1000P PHBV 和 Eastman™ CAB-381-0.5 按照 1:1 的质量比, 并加入所需量的 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。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: 1600g/hr。挤出机 2-11 段的温度分别为: 160°C, 170°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C, 180°C 和 180°C, 螺杆转速设定在 200rpm, 稳定后, 熔体温度在 204°C 左右, 扭矩在 27-31%。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°C 真空干燥箱中抽 4hr 后, 封装备用。该粒子在 190°C, 2.16kg 下的熔融指数为 54.0g/10min。

[0122] **【实施例 4】**

[0123] 将 ENMAT™ Y1000P PHBV 和 Eastman™ CAB-381-0.5 按照 7:13 的质量比, 并加入所需量的 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。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: 1600g/hr。挤出机 2-11 段的温度分别为: 160°C, 170°C, 180°C,

180℃, 180℃, 180℃, 180℃, 180℃, 180℃和180℃, 螺杆转速设定在200rpm, 稳定后, 熔体温度在204℃左右, 扭矩在27-34%。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52.8g/10min。

[0124] 【实施例5】

[0125] 将ENMAT™ Y1000P PHBV和Eastman™ CAB-381-0.5按照1:4的质量比, 并加入所需量的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。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:1600g/hr。挤出机2-11段的温度分别为:160℃, 170℃, 180℃, 180℃, 180℃, 180℃, 180℃, 180℃, 180℃和180℃, 螺杆转速设定在200rpm, 稳定后, 熔体温度在204℃左右, 扭矩在27-32.5%。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42.6g/10min。

[0126] 【实施例6】

[0127] 以上全部7种粒子, 包括对比例1-2以及实施例1-5, 在Malvern Instruments Rosand RH7热高压毛细管流变仪上进行流变行为测定, 测试方法按照上文所述。在180℃下各粒子的表观剪切粘度与剪切速率的关系见图3。其中剪切速率在100s⁻¹和1363s⁻¹下的表观剪切粘度与组成的关系分别见图4和图5, 具体数值列于表1和表2。

[0128] 从图3中可以看到明显的剪切变稀现象, 即剪切速率越大剪切粘度越小, 这一现象在聚合物体系中很常见, 表明共混后体系的基本性质并没有明显变化。混合物的表观剪切粘度基本都在相同条件下ENMAT™ Y1000P PHBV和Eastman™ CAB-381-0.5以下, 即混合后体系粘度明显下降。具体看图4和图5, 均能发现共混后粒子的表观剪切粘度都比任何一纯起始原料都小, 粘度曲线成“凹型”即意想不到的“粘度阱”现象, 这说明共混后的粒子无论在高速还是低速剪切下粘度均变小。

[0129] 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 作为小分子加入到整体中可视为一种增塑剂, 但HEMA跟普通的增塑剂不同, 其具有较高的反应性, 在高剪切速率, 高熔体温度 (200℃以上) 以及引发剂双二五的存在下的双螺杆挤出机中, 极易发生自由基反应, 理论上反应性单体可接枝在共混物组分中任意C-H键上 (图1和图2为本发明中两种可能生成的结构示意图), 显然简单将HEMA视为增塑剂来解释混合体系粘度下降并不成立。双二五不仅加入量很少, 并且其在高温下易分解产生自由基而被消耗掉, 并起到防止加工过程中原料分子量降低, 即防止体系粘度降低的作用, 因此双二五的加入也并不是混合体系粘度降低的原因。综上所述, 混合体系粘度降低应由组分之间的特殊相互作用导致, 而本混合体系组分之间的相容性良好, 在相容共混体系中, 混合后粘度降低的现象较少, 也很少有文献资料有相关报导。

[0130] 聚合物共混后的一些性能参数可以用加成理论值进行推测, 具体按照以下公式确定 (此处仅考虑主要组分, 忽略含量在2%及以下的组分):

$$[0131] \quad P = c_1P_1 + c_2P_2$$

[0132] 式中P为加成理论数值, P₁为混合物中组分1的相应参数值, c₁为其质量分数, P₂为混合物中组分2的相应参数值, c₂为其质量分数。若混合物参数的实测值与该加成理论值相差越大, 表明组分之间协同 (或反协同) 作用越显著。

[0133] 从表1可以发现,当剪切速率为 100s^{-1} 时,实际共混物表观剪切粘度比加成理论值低约48.3% (实施例1) 到47.8% (实施例4)。

[0134] 从表2可以发现,当剪切速率为 1363s^{-1} 时,实际共混物表观剪切粘度比加成理论值低约44.8% (实施例1) 到65.1% (实施例4)。

[0135] **【实施例7】**

[0136] 以上全部7种粒子,包括对比例1-2以及实施例1-5,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见图6和图7。可以用软件直接从中得到各粒子玻璃化温度 (“ T_g ”) 与组成的关系见图8。

[0137] 从图6中可以看出当PHBV中加入CAB之后前者结晶性明显下降,实施例1-5的DSC降温曲线几乎看不到结晶峰。在第二次升温曲线上,除了实施例1-2有升温结晶峰以及熔融峰之外(其中实施例2的结晶和熔融峰均较小),实施例3-5基本没有结晶与熔融信号。从图6-8可知混合粒子均只有一个玻璃化转变温度 (“ T_g ”),表明共混粒子中各组成的相容性很好,并且 T_g 的数值随着CAB含量的增加而升高。

[0138] **【实施例8】**

[0139] 以上全部7种粒子,包括对比例1-2以及实施例1-5,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9。从图中可以看到,共混后粒子的热分解曲线均在对比例1-2曲线之间,表明共混前后CAB与PHBV的热稳定性并没有太大的改变,这与预期相符合。并且共混物的热分解曲线均呈现两个不同的阶段,与其中两种主要原料 (PHBV和CAB) 的分解温度相对应,此外,两个热分解阶段的比例与共混物的组成相对应。

[0140] **【实施例9】**

[0141] 以上全部7种粒子,包括对比例1-2以及实施例1-5,按照上文所述的步骤进行了熔融指数 (MFR) 测试 (190°C , 2.16kg),测得的MFR数值与组成之间的关系见图10。从图10得到的具体数值列于表3,其中包括上文提到的“加成理论值”。

[0142] 从表3可以发现,各组分经熔融共混后,实施例1的实际熔融指数比加成理论值高 $16.8\text{g}/10\text{min}$,百分比为约89.4%,是实施例1-5中百分比值最小的;实施例4的实际熔融指数比加成理论值高 $39.7\text{g}/10\text{min}$,百分比为约303%,是实施例1-5中百分比值最大的。其余实施例比加成理论值高在89.4%—303%之间。以上这些异常高的熔融指数都是意想不到的,在相容性好的高分子共混体系中罕见的,也是在CAB与PHBV共混物中尚未被发现的现象。

[0143] **【实施例10】**

[0144] 将以上7种粒子,包括对比例1-2和实施例1-5,在美国Thermo Fisher科技公司的HAKKE™ MiniJet II微型注塑机中进行注塑实验。模具为Thermo Fisher科技公司生产的557-2295-60×10×1型模具,实验过程中料腔温度和模具温度分别设为: 200°C 和 50°C 。注塑过程中压力设为300bar,时间为5s,后续的保压过程为100bar保持60s,之后脱模,收集注塑样条。

[0145] 在完全相同的注塑条件下,由于材料的流动性能的差异,其注塑性能也会不同,反映在注塑得到样品的充满程度上。在图11中展示了所有7种注塑样条,其中起始原料CAB(对比例2)制备的注塑样条最短,说明在该条件下,其流动性最低。起始原料PBS(对比例1)制备的注塑样条虽然对比例2长一些,但其仍然没有充满模具。而通过共混之后,样条基本全

部充满了模具,表明注塑性能得到明显的提升。由于共混后材料流变性能的提高,在相同条件下,本发明的共混物可以制备更大、更薄的注塑件。同时高流动性还提供了在相同时间内制备更多注塑制品的可能性。

[0146] 表1 180℃下在剪切速率为 100s^{-1} 时的实测表观剪切粘度、理论表观剪切粘度以及两者的差值和差值百分数

样品来源	100 s^{-1} 下实测表观剪切粘度 (Pa·s)	100 s^{-1} 下加成理论表观剪切粘度 (Pa·s)	100 s^{-1} 下表观粘度差 (Pa·s)	100 s^{-1} 下的表观粘度差 (%)
对比例 1	424	-	-	-
对比例 2	941	-	-	-
实施例 1	272	527	254	48.3
实施例 2	218	604	386	63.9
实施例 3	206	682	476	69.8
实施例 4	192	760	568	74.8
实施例 5	272	837	565	67.5

[0148] 表2 180℃下在剪切速率为 1363s^{-1} 时的实测表观剪切粘度、理论表观剪切粘度以及两者的差值和差值百分数

样品来源	1363 s^{-1} 下的实测表观剪切粘度 (Pa·s)	1363 s^{-1} 下加成理论表观剪切粘度 (Pa·s)	1363 s^{-1} 下表观粘度差 (Pa·s)	1363 s^{-1} 下的表观粘度差 (%)
对比例 1	80.3	-	-	-
对比例 2	232	-	-	-
实施例 1	61.1	111	49.5	44.8
实施例 2	57.4	133	76.0	57.0
实施例 3	57.7	156	98.4	63.0
实施例 4	62.4	179	116	65.1
实施例 5	74.9	202	127	62.9

[0150] 表3实测熔融指数 (190℃, 2.16kg) 与加成理论熔融指数以及两者的差值和差值百分数

[0151]

样品来源	实测熔融指数 (g/10 min)	加成理论熔融指 数 (g/10 min)	熔融指数差 值 (g/10 min)	熔融指数差 (%)
对比例 1	21.3	-	-	-
对比例 2	8.7	-	-	-
实施例 1	35.5	18.8	16.8	89.4
实施例 2	48.1	16.9	31.2	185
实施例 3	54.0	15.0	39.0	260
实施例 4	52.8	13.1	39.7	303
实施例 5	42.6	11.2	31.3	279

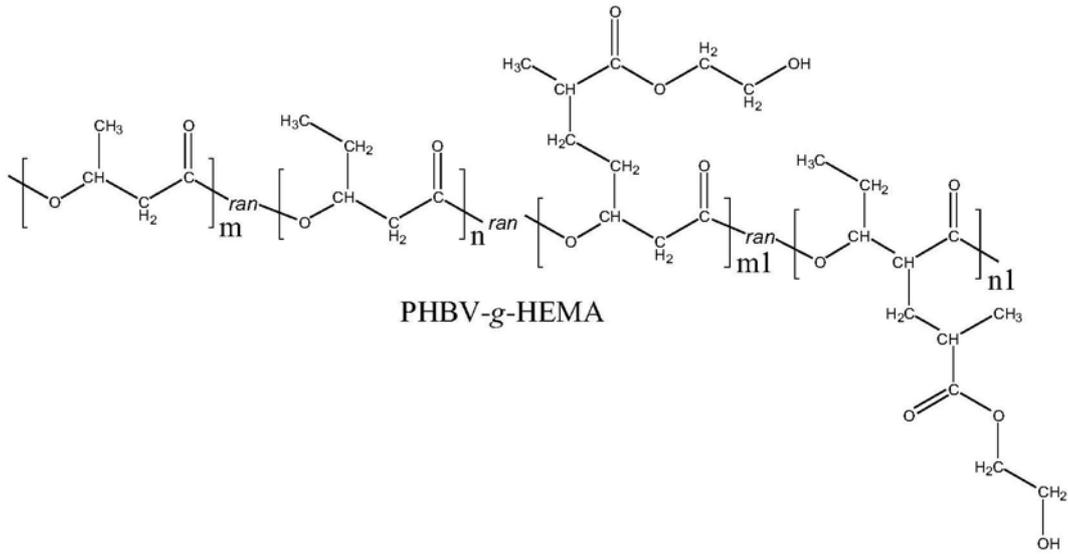


图1

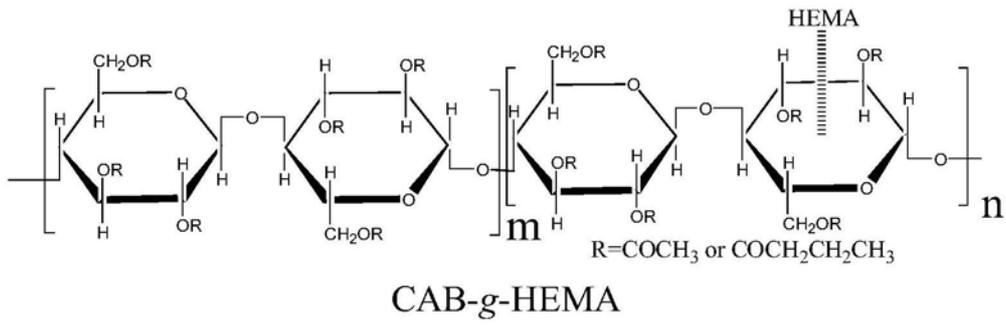


图2

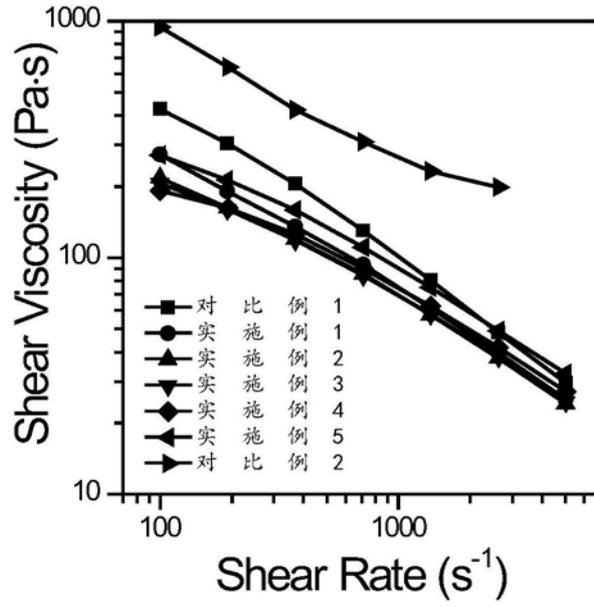


图3

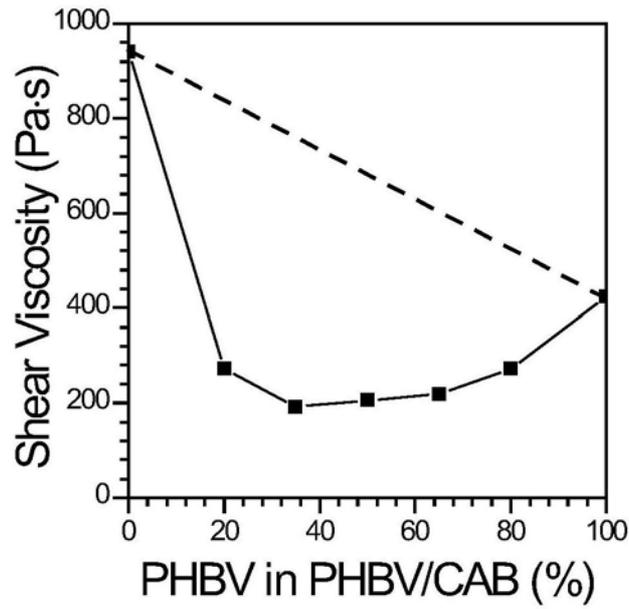


图4

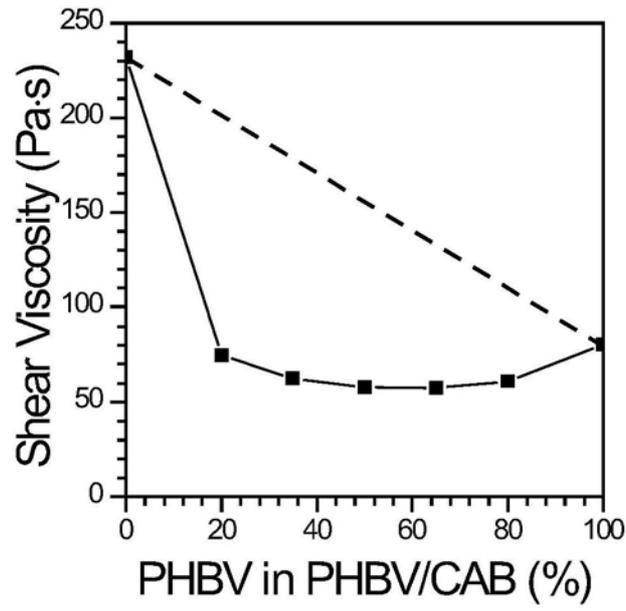


图5

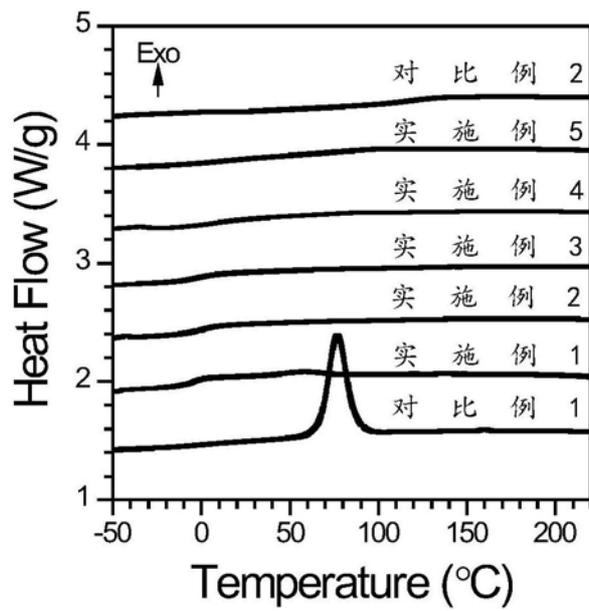


图6

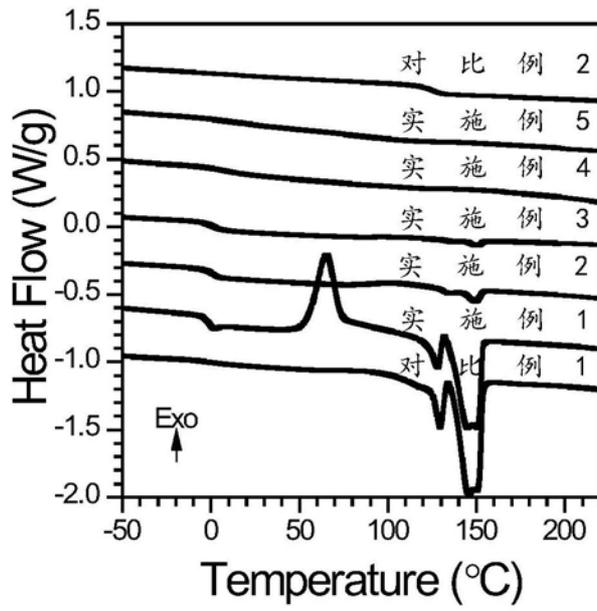


图7

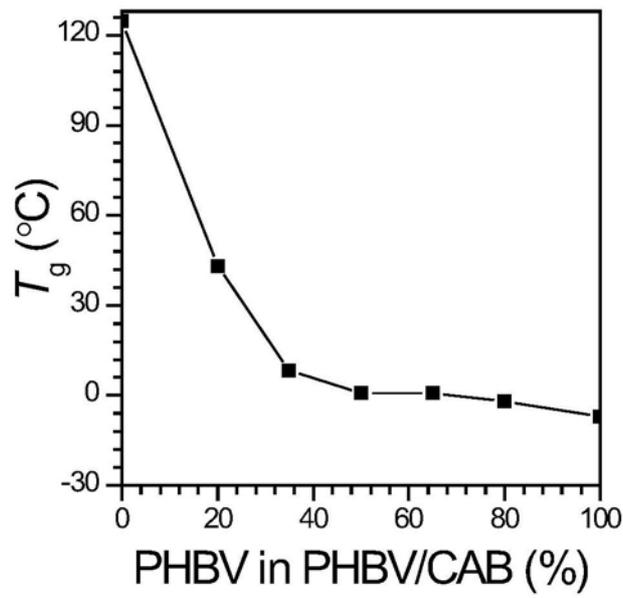


图8

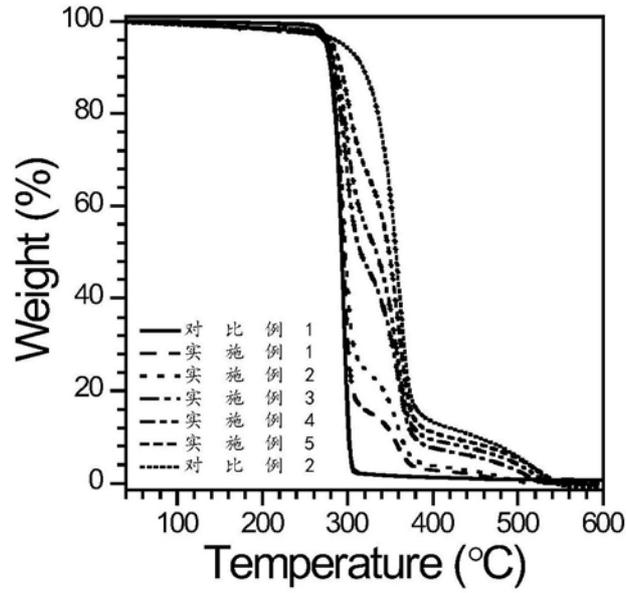


图9

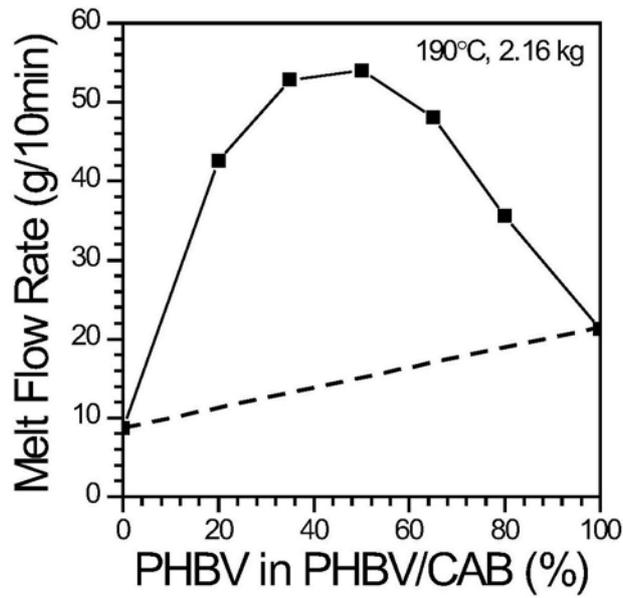


图10

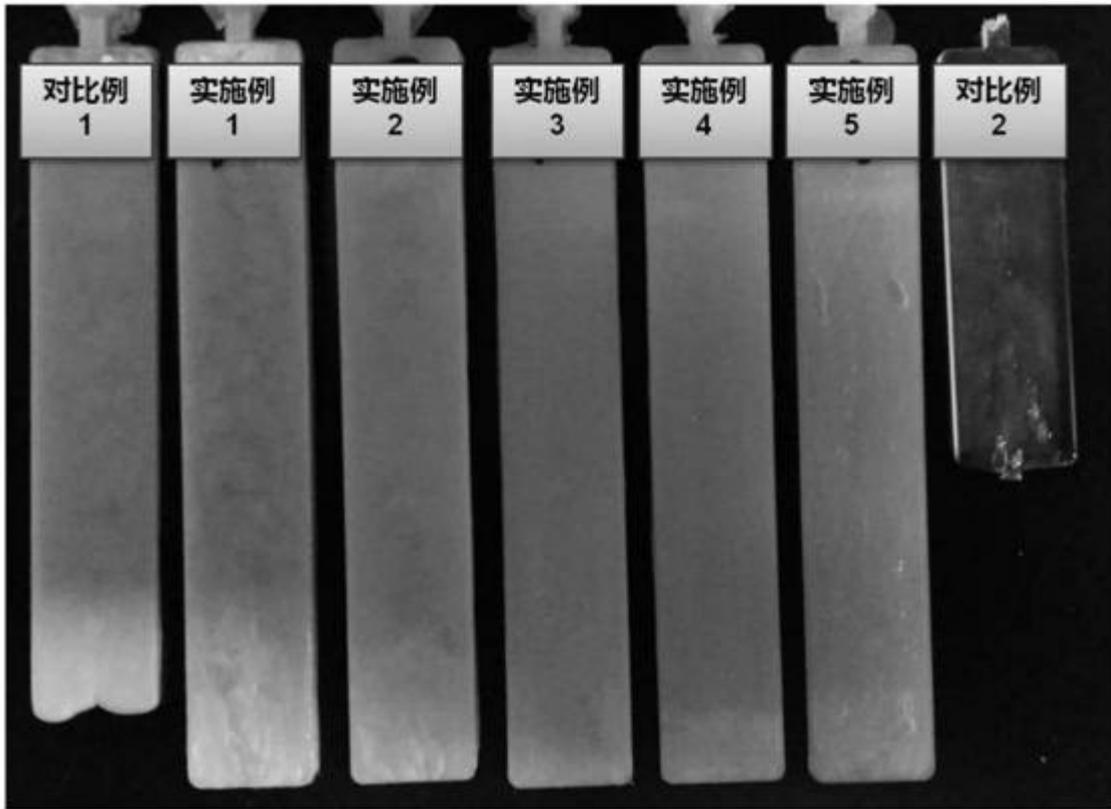


图11