

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 67/04

B29C 47/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104174.1

[43] 公开日 2002 年 8 月 28 日

[11] 公开号 CN 1366004A

[22] 申请日 2002.3.15 [21] 申请号 02104174.1
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72] 发明人 刘占琦 彭树文 庄宇钢 董丽松

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料

[57] 摘要

本发明涉及一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,由重量份数 100 份的一种或多种脂肪族聚酯、0.01 - 10 份的主成核剂、0.01 - 20 份的辅助成核剂、0.01 - 5 份的一种或多种热稳定剂组成。将脂肪族聚酯配合适当的成核剂和热稳定剂先在高速混合机中进行预混合,然后用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机进行挤出造粒。加工助剂的原料易得,加工工艺简单;明显提高了脂肪族聚酯的结晶速度,解决了其成型非常慢的问题,大大提高其制品的生产效率;改善了脂肪族聚酯的热稳定性,从而拓宽其的加工窗口。

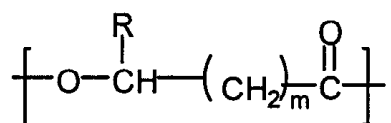
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

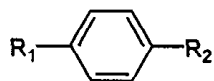
1、一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料，是将脂肪族聚酯配合成核剂和热稳定剂先在高速混合机中进行预混合，然后用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机进行挤出造粒，挤出机的温度设定为：加料段 50-120 度，混合段温度 100-155℃，塑化段温度 115-170℃，机头温度 100-160℃，其特征在于选择重量份数 100 份的一种或多种脂肪族聚酯、0.01-10 份的主成核剂、0.01-20 份的辅助成核剂、0.01-5 份的一种或多种热稳定剂组成；

脂肪族聚酯为聚羟基脂肪酸酯，其结构为：



其中 R 为烷基，m=1；当 R 为甲基时，聚羟基脂肪酸酯是常用的聚(3-羟基丁酸酯)；当 R 为乙基时，聚羟基脂肪酸酯是聚(3-羟基戊酸酯)；当 R 为甲基和乙基时，聚羟基脂肪酸酯是羟基丁酸酯和羟基戊酸酯共聚物；

主成核剂是具下列结构的化合物：



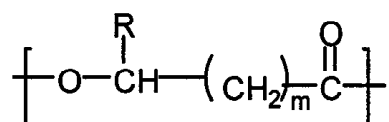
其中 R₁ 和 R₂ 为 H、COOH、NH₂、OH，R₁ 和 R₂ 可以相同也可以不同，但不可以同时为 H；

辅助成核剂为滑石粉、陶土或碳酸钙；

热稳定剂为四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]

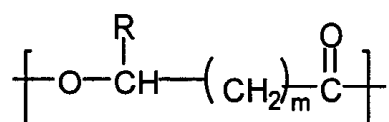
季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、顺丁烯二酸酐其中的一种或两种。

2. 如权利要求1所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特征在于脂肪族聚酯为聚羟基脂肪酸酯,其结构为:



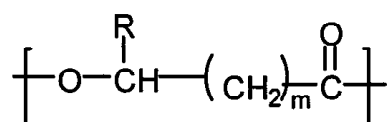
其中 R 为烷基, m=1; R 为甲基。

3. 如权利要求1所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特征在于脂肪族聚酯为聚羟基脂肪酸酯,其结构为:



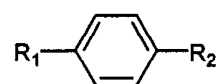
其中 R 为烷基, m=1; R 为乙基。

4. 如权利要求1所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特征在于脂肪族聚酯为聚羟基脂肪酸酯,其结构为:



其中 R 为烷基, m=1; R 为甲基和乙基。

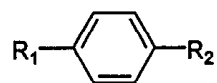
5. 如权利要求1所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特征在于主成核剂是具有下列结构的化合物:



其中 R₁ 为 H、COOH、NH₂、OH。

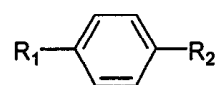
6. 如权利要求1所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特

征在于主成核剂是具有下列结构的化合物:



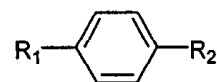
其中 R₂ 为 H、COOH、NH₂、OH。

7. 如权利要求 1 所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特征
征在于主成核剂是具有下列结构的化合物:



其中 R₁ 为 COOH、NH₂、OH 和 R₂。

8. 如权利要求 1 所述的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料,其特征
征在于主成核剂是具有下列结构的化合物:



其中 R₂ 为 COOH、NH₂、OH 和 R₁。

说明书

一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料

技术领域：本发明涉及一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料

背景技术：为减少塑料产品造成的白色污染，国内外均致力于开发既具有塑料优良性质，同时又可降解的新一代塑料产品。其中一类是利用通用塑料如聚乙烯、聚丙烯等作为基质，再与淀粉等可降解的高分子材料在一定条件下相混合制成的生物降解塑料。这类产品已有不少专利如 CN1049671 等。但这类产品只能部分的降解，作为一次性食品包装膜或农用膜，其残余物仍将破坏土壤结构，影响作物生长。另一类由化学合成的脂肪族聚酯，如聚己内酯，虽可降解，但熔点较低，应用范围受到限制。

国内外正在开发的用生物发酵法或化学合成法制备的聚羟基脂肪酸脂（PHA）(CN1190674; Pool R., Science, 1989, 245: 1187), 是一种热塑性的塑料，可以用传统的塑料加工方法制成膜、注塑制品、泡沫制品以及挤出成型；该产品可在土壤、海水中完全生物降解，不污染环境；同时具有优异的生物相容性，是药物缓释控释、手术缝合线、骨科手术固定等方面的理想材料。因为上述特点，PHA 在农业，医药，食品包装领域具有广阔的前景。

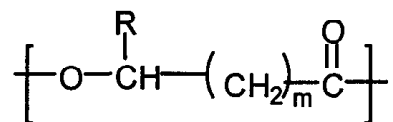
但是，PHA 热稳定性差，如 PHB，温度高于熔点就开始降解；结晶速度慢，高温下加工成型的 PHB 制品，若淬火到室温下，放置

600 小时才会结晶完全。这两个因素给材料的加工成型造成了很大的困难，制品需要长时间的结晶成型；吹膜不易开口。

发明内容：本发明的目的是提供一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料。针对聚羟基脂肪酸酯类生物降解高分子加工性能差的缺点，选取合适配比的成核剂、热稳定剂，并结合加工工艺，制备出具有热稳定性好、结晶成型速度快和有实际生产价值的可生物降解的脂肪族聚酯复合材料。本发明选用的成核剂加入到聚羟基脂肪酸酯中不仅使其结晶速度显著提高，而且有效防止聚羟基脂肪酸酯在结晶过程中产生裂纹，增加其韧性。本发明选用的热稳定剂可以阻碍聚羟基脂肪酸酯热降解过程中的六元环的形成，从而提高其热稳定性。

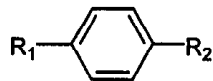
本发明提供的一种可生物降解的脂肪族聚酯复合材料由重量份数 100 份的一种或多种脂肪族聚酯、0.01-10 份的主成核剂、0.01-20 份的辅助成核剂、0.01-5 份的一种或多种热稳定剂组成。

脂肪族聚酯为聚羟基脂肪酸酯，其结构为：



其中 R 为烷基，m=1；当 R 为甲基时，聚羟基脂肪酸酯是常用的聚（3-羟基丁酸酯）（PHB）；当 R 为乙基时，聚羟基脂肪酸酯是聚（3-羟基戊酸酯）（PHV）；当 R 为甲基和乙基时，聚羟基脂肪酸酯是羟基丁酸酯和羟基戊酸酯共聚物（PHBV）；

主成核剂是具有下列结构的化合物：



其中 R₁ 和 R₂ 为 H、COOH、NH₂、OH，R₁ 和 R₂ 可以相同也可以不同，但不可以同时为 H；

辅助成核剂为滑石粉、陶土或碳酸钙；

热稳定剂为四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（抗氧剂 1010）、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯（抗氧剂 168）、双(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯（抗氧剂 618）、顺丁烯二酸酐其中的一种或两种。

将脂肪族聚酯配合适当的成核剂和热稳定剂先在高速混合机中进行预混合，然后用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机进行挤出造粒。挤出机的温度设定为：加料段 50-120 度，混合段温度 100-155℃，塑化段温度 115-170℃，机头温度 100-160℃。

本发明中使用的成核剂可以将聚羟基脂肪酸酯 PHA 的结晶温度提高 20 到 50 度，大大加快其结晶速率。从而在 PHA 制品的实际生产中，加工成型时间可以大大缩短，生产率明显提高。本发明中使用的热稳定剂可以改善 PHA 的热稳定性，从而拓宽 PHA 的加工窗口。

本发明的优点是：加工助剂的原料易得，加工工艺简单；明显提高了脂肪族聚酯的结晶速度，解决了其成型非常慢的问题，大大提高其制品的生产效率；改善了脂肪族聚酯的热稳定性，从而拓宽其的加工窗口。

具体实施方式如下：

实施例 1：按下述配方（重量份）称取各组分：

PHBV (8%V)	100
------------	-----

对苯二甲酸	0.01
滑石粉	20
顺丁烯二酸酐	0.01

然后先将各组分用高速混合机进行预混合 5 分钟，再将混合后的材料加入到挤出机中挤出造粒。挤出机的温度设置是：加料段 70℃,混合段 100℃，塑化段 160℃，机头 150℃。螺杆转速为 50 转/分。材料的结晶温度 110℃，拉伸强度 31 MPa。

实施例 2：按下述配方（重量份）称取各组分：

PHBV (V8%)	100
对苯二酚	1
陶土	10
抗氧剂 1010	0.5
顺丁烯二酸酐	1.5

按实施例 1 的混合挤出工艺及条件造粒得到复合材料。材料的结晶温度 109℃，拉伸强度 33 MPa。

实施例 3：按下述配方（重量份）称取各组分：

PHB	90
PHBV (V8%)	10
苯甲酸	10
碳酸钙	10
抗氧剂 168	0.1
顺丁烯二酸酐	4.9

先将各组分用高速混合机进行预混合 5 分钟，再将混合后的材料加入到挤出机中挤出造粒。挤出机的温度设置是：加料段 80℃,混合段 150℃，塑化段 170℃，机头 160℃。螺杆转速为 50 转/分。材料的结晶温度 113℃，拉伸强度 38 MPa。

实施例 4：按下述配方（重量份）称取各组分：

PHB	100
对氨基苯甲酸	5
滑石粉	5
抗氧剂 618	1
顺丁烯二酸酐	1

先将各组分用高速混合机进行预混合 5 分钟，再将混合后的材料加入到挤出机中挤出造粒。挤出机的温度设置是：加料段 120℃,混合段 150℃，塑化段 170℃，机头 160℃。螺杆转速为 50 转/分。材料的结晶温度 114℃，拉伸强度 39 MPa。

实施例 5：按下述配方（重量份）称取各组分：

PHV	100
对羟基苯甲酸	1
滑石粉	10
抗氧剂 618	1
顺丁烯二酸酐	1.5

先将各组分用高速混合机进行预混合 5 分钟，再将混合后的材料加入到挤出机中挤出造粒。挤出机的温度设置是：加料段 50℃,混合段 100

℃，塑化段 115℃，机头 100℃。螺杆转速为 50 转/分。材料的结晶温度 90℃，拉伸强度 29MPa。