



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104672825 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201510108908.9

(22) 申请日 2015.03.12

(71) 申请人 中国科学院理化技术研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村东路 29 号

(72) 发明人 季君晖 陈菡 王萍丽 许颖

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257

代理人 赵晓丹

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08L 1/02(2006.01)

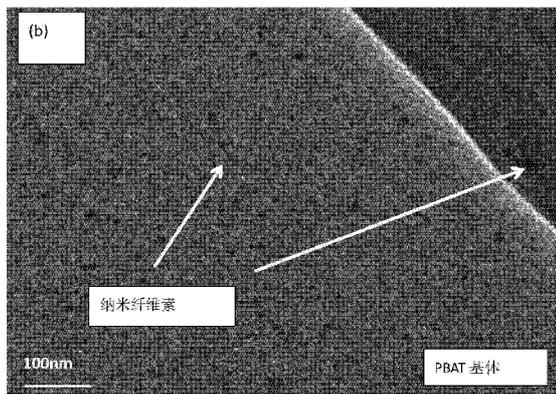
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料及其制备方法。所述复合材料包括如下重量份数的原料：聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 99.0-99.9 份，纳米纤维素 0.1-1.0 份；所述复合材料中，聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯为基体材料，纳米纤维素为分散相，分散相均匀分散在基体材料中。本发明制备的可降解复合材料的强度韧性均良好，并且制备方法简单易行，有利于拓展聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯的应用领域，可应用于包装材料、家居装饰、汽车内饰及农用地膜等领域，可适度缓和白色污染所造成的生态压力。



1. 一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料, 其特征在于, 包括如下重量份数的原料:

聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 99.0-99.9 份,
纳米纤维素 0.1-1.0 份;

所述复合材料中, 聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯为基体材料, 纳米纤维素为分散相, 分散相均匀分散在基体材料中。

2. 根据权利要求 1 所述的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料, 其特征在于: 所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯重均分子量为 10000-50000g/mol, 对苯二甲酸与己二酸摩尔比为 40:60-60:40。

3. 根据权利要求 1 所述的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料, 其特征在于: 优选地, 所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯重均分子量为 14000g/mol, 对苯二甲酸与己二酸摩尔比为 46:54。

4. 根据权利要求 1 所述的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料, 其特征在于: 所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm 。

5. 根据权利要求 1 所述的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料, 其特征在于: 所述纳米纤维素来源于天然草本植物的纤维素或天然木本植物的纤维素。

6. 一种制备如权利要求 1-5 任一所述的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

1) 将纳米纤维素分散于氯仿中, 所述纳米纤维素固含量为 0.1% -1%, 超声分散, 得到分散均匀的悬浮液 A。

2) 将聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯溶解于氯仿中, 所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中的质量分数为 10% -20%, 获得均匀溶液 B。

3) 将步骤 1) 制得的悬浮液 A 倒入步骤 2) 制得的溶液 B, 物理搅拌后混合均匀得到共混物 C。

4) 将共混物 C 与乙醇混合, 经提纯、真空干燥后制得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

7. 根据权利要求 6 所述的一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤 1) 中, 超声分散的时间为 5-15min, 更优选为 8-10min; 超声分散的温度为 20°C。

8. 根据权利要求 6 所述的一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤 3) 中, 悬浮液 A 与溶液 B 的体积比为 1:3-1:8; 物理搅拌的温度为 20°C; 物理搅拌的时间为 30min。

9. 根据权利要求 6 所述的一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤 4) 中, 所述乙醇为无水乙醇, 乙醇与共混物 C 混合的体积比为 2.5:1-5:1。

10. 根据权利要求 6 所述的一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤 4) 中, 真空干燥的温度范围为 80-100°C; 优选地, 真空干燥的温度为 85°C。

一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可降解聚合物复合材料领域。更具体地,涉及一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于塑料材料的综合优异性能,使其广泛应用于工农业及人们的日常生活之中,然而各类塑料制品在给人们极大方便的同时,其废弃后造成的环境污染也日益严重。因此近年来,生物降解塑料受到人们越来越多的关注,并被认为是解决塑料废弃物污染的有效途径,而且现在中国、美国、日本及欧洲等国已实现生物降解塑料的产业化生产,相应制品也已面世。目前进行工业化生产的合成生物降解材料中,聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是兼具脂肪族聚酯生物降解性能和芳香族聚酯力学性能的共聚酯,既有较好的延展性和断裂伸长率,也有较好的耐热性和冲击性能,非常利于加工成型。其工业制品在干燥环境中性能稳定,可长时间储存和使用,废弃后能在泥土、海水及堆肥中完全生物降解为二氧化碳和水,不会产生环境污染。正是由于聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯的综合优良性能,使其可以广泛应用于包装领域,如包装薄膜、餐盒、化妆品瓶及药品瓶、电子器件包装等;一次性器具,如一次性餐饮用具、一次性医疗用品等;农用领域,如农用薄膜、农药及化肥缓释材料等和生物医用高分子领域。但由于芳香族链段的存在降低了共聚酯的降解速度,同时拉伸强度不大也限制了该材料在力学性能要求较高领域的应用,所以为了改善聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯的综合性能,使用共混手段对其改性显得尤为重要。

[0003] 天然植物纤维本身具有质量轻、强度大、韧性好、可生物降解等优点,基于纤维素的改性研究是目前新兴的活跃领域。使用纤维素改性聚合物复合材料的制备所需能耗较低,同时也减少了可能出现的有害气体的排放。CN104194288A公开了一种含茭白外壳纤维改性聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯复合材料及其制备方法,所得到的复合材料的力学性能有一定程度的提高,但是该发明在有效提升拉伸强度的同时却造成了断裂伸长率的下降,破坏了材料本身具有的良好韧性,由于包装塑料领域对材料的耐受力和柔韧度同时都有较高的要求,阻碍了它在工业生产方面的大规模应用。同时,该发明的制备过程较为繁杂,从获取原材料到改性以及添加偶联剂、抗氧剂、热稳定剂等各方面都不易操控用量,大大提高了人工成本。因此,有必要在甄选原材料以及改善工艺、改善复合材料整体力学性能等方面做出进一步研究和创新改进。

[0004] 纳米纤维素与传统纤维素相比,具有巨大的比表面积、高纯度、高聚合度、高结晶度、高强度、高杨氏模量等特性,其在材料合成上展示出了极高的杨氏模量和强度等性能,加之其具有生物材料的轻质、可降解、良好的生物相容及可再生等特性,使其在高性能复合材料中显示出巨大的应用前景。同时纳米纤维素表面含有大量高纯度羟基,使其表面易于化学改性从而赋予表面不同的特性,提高其在疏水性基质材料中的分散性,扩大了纳米纤维素的应用范围。纳米纤维素作为增强材料的潜在优势越来越引起人们的注意,开发此类

增强材料在环境保护和资源保护方面都有重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于提供一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。纳米纤维素作为聚合物的填充材料,可以提高聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 的力学性能,改善韧性的同时不改变材料本身结晶性能,具有非常显著的社会意义。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的制备方法。

[0007] 本发明将聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯与纳米纤维素混合形成新型复合材料,通过溶剂共混法使得纳米纤维素在聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯基体中达到纳米尺度的均匀分散并形成较强的界面相互作用,极大地改善了复合材料的力学性能和热学性能,并且制备方法简单易行,适于大规模推广。

[0008] 为达到上述第一个目的,本发明采用下述技术方案:

[0009] 一种聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料,包括如下重量份数的原料:

[0010] 聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 99.0-99.9 份,

[0011] 纳米纤维素 0.1-1.0 份;

[0012] 所述复合材料中,聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯为基体材料,纳米纤维素为分散相,分散相均匀分散在基体材料中。

[0013] 优选地,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯重均分子量为 10000-50000g/mol,对苯二甲酸与己二酸摩尔比为 40:60-60:40。

[0014] 优选地,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯重均分子量为 14000g/mol,对苯二甲酸与己二酸摩尔比为 46:54。

[0015] 优选地,所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm 。

[0016] 优选地,所述纳米纤维素来源于天然草本植物的纤维素或天然木本植物的纤维素。

[0017] 其中,直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm 的纳米纤维素相较于普通的微米及毫米级的大尺寸纤维素(如 CN 104194288A 中所用的茭白纤维),优势在于它的高纯度、高结晶度、高强度、超精细结构能够更好地提高与聚合物基体材料的界面相容性,并在极少添加量的情况下,就能够对基底材料的力学性能起到明显改善效果。

[0018] 为达到上述另一个目的,本发明采用下述技术方案:

[0019] 一种制备如上所述的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的方法,包括如下步骤:

[0020] 1) 将纳米纤维素分散于氯仿中,所述纳米纤维素固含量为 0.1% -1%,超声分散,得到分散均匀的悬浮液 A。

[0021] 2) 将聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯溶解于氯仿中,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中的质量分数为 10% -20%,获得均匀溶液 B。

[0022] 3) 将步骤 1) 制得的悬浮液 A 倒入步骤 2) 制得的溶液 B,物理搅拌后混合均匀得

到共混物 C。

[0023] 4) 将共混物 C 与乙醇混合,经提纯、真空干燥后制得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

[0024] 优选地,步骤 1) 中,超声分散的时间为 5-15min,更优选为 8-10min;超声分散的温度为 20℃。

[0025] 优选地,步骤 3) 中,悬浮液 A 与溶液 B 的体积比为 1:3-1:8;物理搅拌的温度为 20℃;物理搅拌的时间为 30min。

[0026] 优选地,步骤 4) 中,所述乙醇为无水乙醇,乙醇与共混物 C 混合的体积比为 2.5:1-5:1。

[0027] 优选地,步骤 4) 中,真空干燥的温度范围为 80-100℃;优选地,真空干燥的温度为 85℃。

[0028] 本发明的有益效果如下:

[0029] 1、本发明的复合材料在原料的选择上选用了生物可降解的两种材料聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯和纳米纤维素。聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯为一种可广泛推广应用的通用型生物降解塑料,其制备工艺成熟,和 PCL、PHB、PHA 等降解塑料相比,聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯耐热性能好,热变形温度和制品使用温度可以超过 100℃。纳米纤维素是自然界的产物之一,产量丰富。作为一种天然可降解材料,具有良好的力学性能。

[0030] 2、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯和纳米纤维素在热力学上是不相容的两种材料,本发明通过调配纳米纤维素比例,调节工艺参数,采用溶剂共混法,使两种材料在物理水平上具有较好的分散,极大地改善了两者的相容性。

[0031] 3、本发明的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料在具备高强度的同时也具备高韧性,在纳米纤维素添加量极少的情况下力学性能改善效果显著,从而使得其在电子,密封领域具有非常广泛的应用前景。

附图说明

[0032] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0033] 图 1 示出本发明实施例 1-5 制备的复合材料及对比例制备的纯聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯材料的拉伸强度测试数据及断裂伸长率测试数据的曲线图。

[0034] 图 2(a) 示出本发明对比例制备的纯聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯材料的透射电镜照片。

[0035] 图 2(b) 示出本发明实施例 1 制备的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的透射电镜照片。

具体实施方式

[0036] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例和附图对本发明做进一步的说明。附图中相似的部件以相同的附图标记进行表示。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0037] 实施例 1

[0038] 1) 将 1 重量份纳米纤维素 (NFC) 分散于氯仿中,纳米纤维素固含量为 0.5%,在

20℃下进行超声分散得到悬浮液 A,所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm。

[0039] 2) 将 99 重量份聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 溶解于氯仿中得到溶液 B,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中质量分数为 15%。

[0040] 3) 将悬浮液 A 在 20℃下全部倒入溶液 B 中,此时 A 与 B 体积比为 1:3。

[0041] 4) 搅拌 30min 混合均匀后,使用 5 倍体积乙醇进行提纯,真空干燥后获得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

[0042] 实施例 2

[0043] 1) 将 0.8 重量份纳米纤维素分散于氯仿中,纳米纤维素固含量为 1%,在 20℃下进行超声分散得到悬浮液 A,所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm。

[0044] 2) 将 99.2 重量份聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯溶解于氯仿中得到溶液 B,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中质量分数为 20%。

[0045] 3) 将悬浮液在 20℃下全部倒入溶液 B 中,此时 A 与 B 体积比为 1:8。

[0046] 4) 搅拌 30min 混合均匀后,使用 4 倍体积乙醇进行提纯,真空干燥后获得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

[0047] 实施例 3

[0048] 1) 将 0.6 重量份纳米纤维素分散于氯仿中,纳米纤维素固含量为 0.6%,在 20℃下进行超声分散得到悬浮液 A,所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm。

[0049] 2) 将 99.4 重量份聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯溶解于氯仿中得到溶液 B,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中质量分数为 10%。

[0050] 3) 将悬浮液在 20℃下全部倒入溶液 B 中,此时 A 与 B 体积比为 1:5。

[0051] 4) 搅拌 30min 混合均匀后,使用 4 倍体积乙醇进行提纯,真空干燥后获得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

[0052] 实施例 4

[0053] 1) 将 0.4 重量份纳米纤维素分散于氯仿中,纳米纤维素固含量为 0.5%,在 20℃下进行超声分散得到悬浮液 A,所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm。

[0054] 2) 将 99.6 重量份聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯溶解于氯仿中得到溶液 B,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中质量分数为 15%。

[0055] 3) 将悬浮液在 20℃下全部倒入溶液 B 中,此时 A 与 B 体积比为 1:8。

[0056] 4) 搅拌 30min 混合均匀后,使用 5 倍体积乙醇进行提纯,真空干燥后获得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

[0057] 实施例 5

[0058] 1) 将 0.2 重量份纳米纤维素溶解于氯仿中,纳米纤维素固含量为 0.2%,在 20℃下进行超声分散得到悬浮液 A,所述纳米纤维素直径为 2-1000nm、长为 10-100 μm。

[0059] 2) 将 99.8 重量份聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯溶解于氯仿中得到溶液 B,所述聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯在溶液中质量分数为 20%。

[0060] 3) 将悬浮液在 20℃下全部倒入溶液 B 中,此时 A 与 B 体积比为 1:5。

[0061] 4) 搅拌 30min 混合均匀后,使用 3 倍体积乙醇进行提纯,真空干燥后获得聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料。

[0062] 对比例

[0063] 对比例为不添加任何纳米纤维素的纯聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯,其与实施例中的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯为相同批次产品。

[0064] 对比例及实施例 1-5 的力学性能测试结果见下表 1。

[0065] 表 1

[0066]

	PBAT/NFC	杨氏模量 (MPa)	断裂时	
			强度(MPa)	伸长率(%)
对比例	100/0	35	14.3	778.9
实施例 1	99.8/0.2	36	14.7	792.4
实施例 2	99.6/0.4	38	19.4	994.1
实施例 3	99.4/0.6	36	17.6	983.2
实施例 4	99.2/0.8	37	18.4	975.3

[0067]

实施例 5	99.0/1.0	42	18.6	913.2
-------	----------	----	------	-------

[0068] 由表中的结果可以看出,通过添加少量的纳米纤维素,聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯的力学性能得到了极大的改善,复合材料的韧性以及拉伸强度均优于对比例,说明纳米纤维素能良好的改善聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯的力学性能。随着纳米纤维素含量的增加,弹性模量、拉伸强度、以及断裂伸长率均有明显增加,但当纳米纤维素的添加量达到一定比例后,复合材料的强度和断裂伸长率会略有下降。分析其原因,当所添加的纳米纤维素的量能够较均匀地分散在聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯基体中时,复合材料受到外力时一部分力传递给纤维素承受,增大了材料的抗外界压力能力,因而起到增强聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯的作用;并且,纳米纤维素在基体中呈三维网络结果,羟基与聚酯形成分子间作用力,从而增加了材料的韧性。但是当纳米纤维素含量大于 0.4% 并继续增加时,纳米纤维素开始出现少量团聚,因而其对改善 PBAT 的力学性能作用达到饱和,所以观察到此时材料的拉伸强度和断裂伸长率均趋于稳定,甚至会有所下降。但另一部分分散良好的纳米纤维素依然在基体材料中起到增强增韧的作用。

[0069] 附图 1 示出本发明实施例 1-5 制备的复合材料及对比例制备的纯聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯材料的根据表中数据所绘制的曲线图。该图与表中数据为同一组,所以此处不赘述结果评述,只是用一种更直观的方式显示表中的结果。

[0070] 图 2(a) 示出本发明对比例制备的纯聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯材料的透射电

镜照片。图 2(b) 示出本发明实施例 1 制备的聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 / 纳米纤维素可降解复合材料的透射电镜照片。从图 2(a) 与图 2(b) 的对比中可以看到, 本发明通过采用溶剂共混法, 优化相应的工艺参数制备的复合材料, 分散相纳米纤维素能够均匀分散在聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯基体中。

[0071] 显然, 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例, 而并非是对本发明的实施方式的限定, 对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动, 这里无法对所有的实施方式予以穷举, 凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

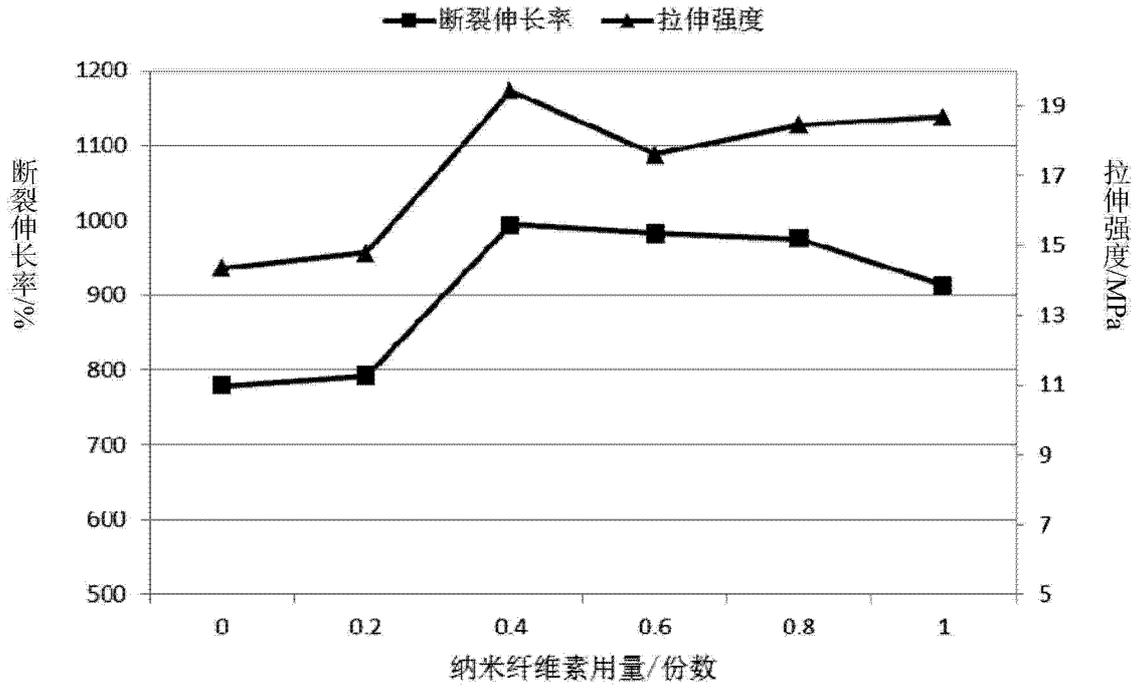


图 1

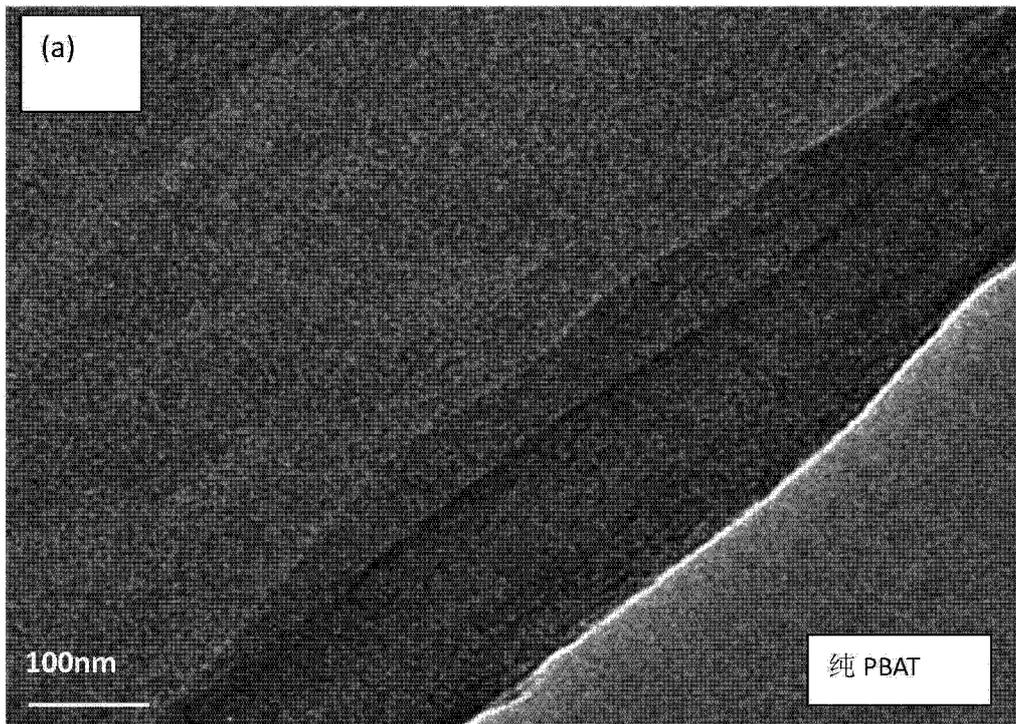


图 2(a)

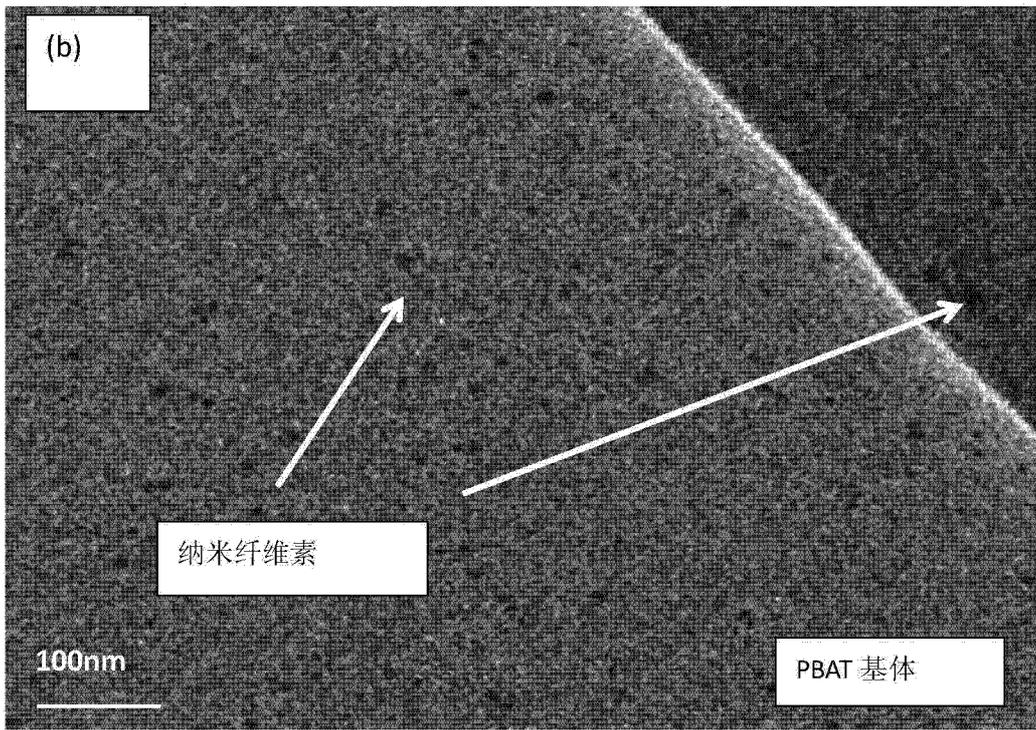


图 2(b)