(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 119912795 B
(45)授权公告日 2025.06.06

(21)申请号 202510399222.3
(22)申请日 2025.04.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 119912795 A
(43)申请公布日 2025.05.02
(73)专利权人 都佰城新材料技术(上海)有限公司
地址 201204 上海市浦东新区牡丹路60号10-11层
专利权人 中科联化有限公司
(72)发明人 陈月志 赵磊 林凡秋
(51)Int.Cl.
C08L 67/04(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08L 29/04(2006.01)
C08G 63/91(2006.01)
B65D 65/46(2006.01)
(56)对比文件
CN 113321908 A,2021.08.31
CN 113773559 A,2021.12.10
审查员 殷民喜

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用。该方法通过在双螺杆挤出机内对聚羟基脂肪酸酯PHA、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT、聚乙烯醇PVOH以及扩链剂进行原位熔融共混,使多官能团环氧或异氰酸酯等扩链剂与PHA、PBAT、PVOH分子末端基团反应,形成部分交联或接枝结构,从而实现相容性增强、热稳定性提升以及阻隔性能的显著改善。经实验证明,本发明所得改性PHA复合材料兼具高强度、高延伸率、优异的阻水阻氧能力和可生物降解特性,满足食品包装、农用地膜及医用耗材等多个领域对力学性能及阻隔性的严苛要求。本发明制备方法简便、高效,可在现有双螺杆挤出设备上实现大规模连续化生产。

CN 119912795 B

1.一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1.将以下组分按质量份比例混合:

40～80份聚羟基脂肪酸酯PHA;

10～50份聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT;

5～20份聚乙烯醇PVOH;

0.1～5份扩链剂;

0～5份助剂;

步骤2.将步骤1得到的混合物经双螺杆挤出机进料口在70～120℃进行预热输送;

步骤3.在150～190℃的熔融段对混合物进行高温剪切与混炼,并在中后段注入所述扩链剂,使其与熔融态的PHA、PBAT、PVOH发生原位扩链或交联反应;

步骤4.通过排气口排出水分及低分子副产物后,将熔体在160～180℃的模头处挤出成型,冷却切粒,得到改性PHA复合材料;

所述聚乙烯醇PVOH为水解度80至98%的部分水解型PVOH,挤出前可与基于PVOH自身质量份5～10质量份的增塑剂预混并充分干燥,以提升熔融加工稳定性,所述的增塑剂选自甘油、丙二醇或山梨醇;所述预混增塑剂用量仅用于PVOH改性,不计入整体配方中助剂的0～5质量份总量。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述扩链剂为含环氧基或异氰酸酯基的多官能团化合物。

3.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机的螺杆长径比L/D≥30,螺杆转速100～300rpm,并在中后段设置真空排气口以排除熔融挤出过程中的水分及挥发性低分子副产物。

4.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述PHA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-羟基己酸酯)或其组合物。

5.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述助剂包括增塑剂、抗氧化剂、抗水解剂、润滑剂或相容剂中的一种或多种。

6.一种由权利要求1-5任一所述方法制备得到的利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的应用,其特征在于,所述改性PHA复合材料用于制备可降解食品包装、农用地膜、一次性餐具、医用防护用品。

一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及生物可降解高分子材料技术领域,具体涉及一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用。该方法通过原位熔融共混聚羟基脂肪酸酯PHA、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT和聚乙烯醇PVOH,并结合扩链剂进行改性,以制备具有优异力学性能、阻隔性能和生物降解特性的复合材料,适用于可降解食品包装、农用地膜、一次性餐具及耗材、医用防护用品领域。

背景技术

[0002] 聚羟基脂肪酸酯PHA、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT和聚乙烯醇PVOH作为可降解高分子材料,在环保包装、农业覆盖膜和医用制品领域具有广泛的应用潜力。然而,这些材料各自的性能缺陷限制了其单独使用时的效果,且在复合改性中存在技术难题。

[0003] PHA是一种生物基可降解聚合物,具有良好的生物相容性和一定的气体阻隔性,得益于其较高的结晶度。然而,其加工窗口窄、热稳定性差,在高温下易发生降解或脆化,导致加工性能受限。

[0004] PBAT则以柔韧性和良好的吹膜加工性著称,适合工业化生产需求,但其对氧气和水蒸气的阻隔性能较弱,难以满足高阻隔性包装的要求。

[0005] PVOH具有优异的气体阻隔能力,尤其在干燥环境下阻氧效果显著,且具备生物降解特性;然而,其强亲水性使其在潮湿条件下易溶胀或分解,同时热加工温度较高时易发生降解,且与疏水性聚酯的相容性极差。

[0006] 现有技术中,PHA与PBAT的共混被广泛研究,以期通过刚性与韧性的互补提升材料性能。尽管这种方法在一定程度上改善了力学性能,但阻隔性能的提升仍然有限,难以满足实际应用需求。PVOH因其优异的阻隔性常被用作多层复合膜中的独立层,但由于其在熔融状态下易受水分或高温影响而降解,以及与聚酯体系的相分离问题,直接将其与PHA和PBAT熔融共混的技术尚未成熟。为解决聚酯共混体系的相容性和加工稳定性问题,现有研究尝试引入多官能团扩链剂进行改性,并已在双组分体系,如PLA和PBAT或PBS和PBAT中取得一定成效。然而,针对PHA、PBAT、PVOH三元体系的共混改性,目前仍缺乏系统性的技术方案,尤其是在同时提升相容性、加工稳定性和阻隔性能方面。

[0007] 因此,亟需一种能够克服上述材料缺陷、实现三元体系协同改性的技术,以满足可降解复合材料在高性能应用中的需求。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于公开了一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用。该方法通过在双螺杆挤出机内对聚羟基脂肪酸酯PHA、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT和聚乙烯醇PVOH进行原位熔融共混,并引入扩链剂实现化学改性,以制备兼具高阻隔性、优异力学性能和生物降解特性的复合材料,从而满足食品包装、农用地膜、一次性

餐具及耗材、医用防护用品领域对高性能可降解材料的需求。

[0009] 本发明的技术方案是通过以下步骤实现的一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用：

[0010] 步骤1.原料配比

[0011] 按质量份计,取40～80份聚羟基脂肪酸酯PHA、10～50份聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT、5～20份聚乙烯醇PVOH、0.1～5份扩链剂,以及0～5份助剂,将上述组分混合均匀;

[0012] 步骤2.预热输送

[0013] 将混合物通过双螺杆挤出机的进料口在70～120℃下进行预热和初步输送;

[0014] 步骤3.熔融混炼与反应

[0015] 在双螺杆挤出机的熔融段,将混合物在150～190℃下进行高温剪切混炼,并在中后段注入扩链剂,使扩链剂与熔融态的PHA、PBAT和PVOH发生原位扩链或交联反应,形成部分接枝或交联网络,提高界面粘合与熔融黏度;

[0016] 步骤4.挤出成型

[0017] 通过设置真空排气口排除水分及低分子副产物后,将熔体在160～180℃的模头处挤出成型或冷却切粒,制得改性PHA复合材料。

[0018] 在步骤1中,将PVOH与PVOH自身质量5～10%质量份的增塑剂混合,并在60～80℃下真空干燥4小时后使用。所述增塑剂的用量仅用于PVOH改性,不计入整体配方中助剂的0～5质量份总量。所述PVOH为水解度80至98%的部分水解型PVOH。

[0019] 所述PHA选自聚(3-羟基丁酸酯)PHB、聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)PHB4HB、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯)PHBH或其组合。

[0020] 所述扩链剂主要为含环氧基或异氰酸酯基的多官能团化合物。这些官能团能与PHA、PBAT、PVOH分子链末端的羟基、羧基等活性基团发生反应,实现链增长、支化或轻度交联,从而提高分子量、改善相容性、提升熔体强度。为实现更特定的改性效果,所述扩链剂除了主要的环氧基或异氰酸酯基的多官能团化合物外,还可以包含马来酸酐基或碳二亚胺基作为辅助反应基团,以期与聚合物发生更复杂的化学作用,进一步调控材料性能。

[0021] 步骤1中还包括添加0～5质量份的助剂,所述助剂选自增塑剂、抗氧化剂、抗水解剂、润滑剂或相容剂中的一种或多种;其中,增塑剂选自甘油、丙二醇或山梨醇,抗氧化剂选自抗氧化剂1010或抗氧化剂168,抗水解剂为聚碳化二亚胺,润滑剂选自硬脂酸钙或聚乙烯蜡,相容剂为马来酸酐接枝PBAT。

[0022] 所述双螺杆挤出机的螺杆长径比L/D≥30,螺杆转速为100～300 rpm。

[0023] 本发明还提供了一种改性PHA复合材料,由上述方法制备而成,其氧气透过率(OTR)相比未改性PHA或仅PHA/PBAT共混体系降低20～50%,水蒸气透过率(WVTR)相比未改性PHA或仅PHA/PBAT共混体系降低20～50%。

[0024] 本发明还提供了上述改性PHA复合材料的应用,用于制备食品包装、农用地膜、一次性餐具或医用防护用品。

[0025] 使用本发明的一种利用双螺杆挤出机制备改性PHA复合材料的方法及其应用,可以获得以下有益效果：

[0026] 显著提升阻隔性能:通过将聚乙烯醇PVOH融入基体并利用扩链剂改善相容性,复

合材料的氧气透过率OTR相比未改性PHA或PHA和PBAT共混体系降低20～50%,水蒸气透过率WVTR相比未改性PHA或仅PHA/PBAT共混体系降低20～50%,在高湿环境下仍保持优异的阻氧和防潮能力,满足食品包装等高阻隔性应用需求。

[0027] 优异的力学性能平衡:PHA提供刚性,PBAT增强韧性,扩链剂促进相间均匀分散,使复合材料的拉伸强度达到28～34MPa,断裂伸长率达190～245%,冲击强度提升至14～16kJ/m²,克服了PHA脆性和PVOH加工局限性,适用于农用地膜等需要机械强度的场景。

[0028] 提高热稳定性与加工流动性:扩链剂通过封端分子链末端并抑制酯交换与水解反应,使复合材料的起始分解温度提升10～18℃,熔体在150～190℃加工窗口内具有良好的加工流动性和稳定性,减少高温降解,确保双螺杆挤出过程中的工艺可靠性。

[0029] 优异的生物降解性:复合材料由PHA、PBAT、PVOH等可降解组分构成,在58℃,湿度＞90%的工业堆肥条件下,180天内降解率达70%以上,符合EN13432或GB/T 20197等标准,使用后可自然分解,不产生持久性塑料污染,契合环保包装和农业地膜的绿色要求。

[0030] 高效工业化生产:本发明方法简便,利用现有双螺杆挤出设备即可实现连续化生产,工艺参数可控,易于规模化推广,降低了生产成本并提升了经济效益。

具体实施方式

[0031] 以下通过具体实施例详细说明本发明的实施方式,以使本领域技术人员能够清楚理解并实施本发明。这些实施例仅用于示例说明,不以任何方式限制本发明的保护范围。

[0032] 实施例设计与实验方法

[0033] 原料与设备

[0034] 原料:聚羟基脂肪酸酯PHA:选自聚(3-羟基丁酸酯) PHB、聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯) PHB4HB、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯) PHBH或其组合,粉末或颗粒状,其中PHB选自市售品牌,如天安ENMAT PHB、Goodfellow PHB;PHB4HB选自市售品牌,如天津GreenBio PHB4HB;PHBH选自市售品牌,如Kaneka PHBH、天安ENMAT PHBH;

[0035] 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯PBAT:选用市售牌号,如BASF Ecoflex F Blend C1200,颗粒状;

[0036] 聚乙烯醇PVOH:水解度88%或92%,可预增塑,选择市售品牌,如日本Kuraray,Poval;

[0037] 扩链剂:环氧基选自BASF Joncryl ADR-4368;异氰酸酯基选自万华WANNATE MDI-50、Covestro Desmodur;马来酸酐基选自上海辉柏化工Fine-Blend MAG-POE;碳二亚胺基选自Lanxess Stabaxol P、Nisshinbo Carbodilite ;

[0038] 助剂:选自增塑剂、抗氧化剂、抗水解剂、润滑剂或相容剂中的一种或多种。其中,增塑剂选自中国石化工业级甘油、Dow Chemical PGI丙二醇或Roquette NEOSORB山梨醇;抗氧化剂选自BASF Irganox 1010;抗水解剂选自Nisshinbo Carbodilite聚碳化二亚胺;润滑剂选自KLK OLEO硬脂酸钙或Clariant Licowax PE 520聚乙烯蜡;相容剂选自Polyram Bondyram 7103。

[0039] 设备:

[0040] 双螺杆挤出机:螺杆长径比L/D为40:1,配备主加料口、侧喂料口和真空排气口,螺杆转速可调范围为100～300rpm;

[0041] 辅助设备:真空干燥箱、切粒机、拉伸测试仪、氧气透过率测试仪、水蒸气透过率测试仪、热重分析仪及生物降解测试设备。

[0042] 实施工艺流程

[0043] 原料预处理:

[0044] 将PVOH与PVOH自身质量5～10%质量份的增塑剂混合,在60～80℃下真空干燥4小时,去除水分,所述增塑剂的用量仅用于PVOH改性,不计入整体配方中助剂的0～5质量份总量;

[0045] PHA和PBAT分别在50℃下烘干6小时,确保水分含量低于0.1%。

[0046] 混合与挤出:

[0047] 将预处理后的原料按配方比例混合均匀,加入双螺杆挤出机主加料口;

[0048] 挤出机温度分区设置:进料段70～120℃,熔融段150～190℃,模头段160～180℃;

[0049] 螺杆转速控制在150～250rpm,扩链剂通过侧喂料口在中后段注入,机筒温度170℃;

[0050] 通过真空排气口排除水分及挥发性副产物;

[0051] 熔体从模头挤出后,经水冷拉条并切粒,模头温度170℃。

[0052] 性能测试:

[0053] 力学性能:按GB/T 1040测试拉伸强度和断裂伸长率,按GB/T 1843测试冲击强度;

[0054] 阻隔性能:按GB/T 1037测试水蒸气透过率WVTR,按ASTM D3985测试氧气透过率OTR;

[0055] 热稳定性:通过热重分析TGA测定分解温度;

[0056] 熔体流动性:按照 ASTM D1238-13 测试熔体流动指数 MFI

[0057] 生物降解性:按ISO 14855在58℃,湿度大于 90% 的堆肥环境下测试180天降解率。

[0058] 具体实施例与对比例

[0059] 实施例1

[0060] 原料配比:

[0061] 按质量份计,取60份PHB4HB,选用天津GreenBio PHB4HB;30份聚PBAT,选用BASF Ecoflex F Blend C1200;8份PVOH,选用Kuraray Poval,水解度88%;1.2份扩链剂,选用BASF Joncryl ADR-4368,含环氧基;0.5份助剂,选用BASF Irganox 1010,抗氧化剂。

[0062] 预处理:

[0063] 将8份PVOH与其自身质量5%的甘油混合,甘油为中国石化工业级,用量0.4份,在60℃下真空干燥4小时。PHB4HB和PBAT在50℃下烘干6小时。

[0064] 制备过程:

[0065] 步骤1.将预处理后的PHB4HB、PBAT、PVOH 和0.5份BASF Irganox 1010混合均匀,通过双螺杆挤出机主加料口加入;

[0066] 步骤2.挤出机温度分区设置为:进料段90℃,熔融段160℃,模头段170℃,螺杆转速200rpm;

[0067] 步骤3.在熔融段中后部通过侧喂料口注入1.2份BASF Joncryl ADR-4368,进行原位扩链反应;

[0068] 步骤4.通过真空排气口排除水分及副产物,熔体挤出后水冷切粒。

[0069] 性能结果:

[0070] 拉伸强度:32.4 ± 0.5MPa;断裂伸长率:210 ± 15%;冲击强度:14.2 ± 0.3kJ/m²;水蒸气透过率WVTR:2.5 ± 0.1g·mm/m²·24h;氧气透过率OTR:230 ± 10cm³·mm/m²·24h·0.1MPa;起始分解温度:285℃;熔体流动指数MFI:10.5g/10min;生物降解率,180天,72%。

[0071] 实施例2

[0072] 原料配比:

[0073] 按质量份计,取50份PHBH,选用Kaneka PHBH;40份PBAT,选用BASF Ecoflex F Blend C1200;5份PVOH,选用Kuraray Poval,水解度92%;1.5份扩链剂,选用万华WANNATE MDI-50,含异氰酸酯基;1份助剂,选用KLK OLEO硬脂酸钙,润滑剂。

[0074] 预处理:

[0075] 将5份PVOH在60℃下真空干燥4小时,未加增塑剂。PHBH和PBAT在50℃下烘干6小时。

[0076] 制备过程:

[0077] 步骤1.将预处理后的PHBH、PBAT、PVOH和1份KLK OLEO硬脂酸钙混合均匀,通过双螺杆挤出机主加料口加入;

[0078] 步骤2.挤出机温度分区设置为:进料段80℃,熔融段155℃,模头段175℃,螺杆转速150rpm;

[0079] 步骤3.在熔融段中后部通过侧喂料口注入1.5份万华WANNATE MDI-50,进行原位扩链反应;

[0080] 步骤4.通过真空排气口排除水分及副产物,熔体挤出后水冷切粒。

[0081] 性能结果:

[0082] 拉伸强度:28.1 ± 0.8MPa;断裂伸长率:245 ± 10%;冲击强度:16.3 ± 0.4kJ/m²;水蒸气透过率WVTR:3.2 ± 0.2g·mm/m²·24h;氧气透过率OTR:250 ± 15cm³·mm/m²·24h·0.1MPa;起始分解温度:290℃;熔体流动指数MFI:12.0 g/10min;生物降解率,180天,70%。

[0083] 实施例3

[0084] 原料配比:

[0085] 按质量份计,取70份PHB,选用天安ENMAT PHB;20份PBAT,选用BASF Ecoflex F Blend C1200;8份PVOH,选用Kuraray Poval,水解度88%;1.0份扩链剂,选用Lanxess Stabaxol P,含碳二亚胺基;0.5份助剂,选用Nisshinbo Carbodilite,抗水解剂。

[0086] 预处理:

[0087] 将8份PVOH与其自身质量8%的丙二醇混合,丙二醇为Dow Chemical PGI,用量0.64份,在80℃下真空干燥4小时。PHB和PBAT在50℃下烘干6小时。

[0088] 制备过程:

[0089] 步骤1.将预处理后的PHB、PBAT、PVOH和0.5份Nisshinbo Carbodilite混合均匀,通过双螺杆挤出机主加料口加入;

[0090] 步骤2.挤出机温度分区设置为:进料段95℃,熔融段165℃,模头段180℃,螺杆转

速250rpm;

[0091] 步骤3.在熔融段中后部通过侧喂料口注入1.0份Lanxess Stabaxol P,进行原位扩链反应;

[0092] 步骤4.通过真空排气口排除水分及副产物,熔体挤出后水冷切粒。

[0093] 性能结果:

[0094] 拉伸强度:34.2 ± 0.7MPa;断裂伸长率:190 ± 10%;冲击强度:15.1 ± 0.2kJ/m²;水蒸气透过率WVTR:2.3 ± 0.1g·mm/m²·24h;氧气透过率OTR:200 ± 10cm³·mm/m²·24h·0.1MPa;起始分解温度:288℃;熔体流动指数MFI:9.8g/10min;生物降解率,180天,73%。

[0095] 对比例1

[0096] 原料配比:

[0097] 按质量份计,取60份PHB4HB,选用天津GreenBio PHB4HB;40份PBAT,选用BASF Ecoflex F Blend C1200;0份PVOH;0份扩链剂;0.3份助剂,选用Clariant Licowax PE 520聚乙烯蜡,润滑剂。

[0098] 预处理:

[0099] PHB4HB和PBAT在50℃下烘干6小时。

[0100] 制备过程:

[0101] 步骤1.将预处理后的PHB4HB、PBAT和0.3份Clariant Licowax PE 520混合均匀,通过双螺杆挤出机主加料口加入;

[0102] 步骤2.挤出机温度分区设置为:进料段90℃,熔融段160℃,模头段160℃,螺杆转速200rpm;

[0103] 步骤3.无扩链剂注入,直接通过真空排气口排除水分,熔体挤出后水冷切粒。

[0104] 性能结果:

[0105] 拉伸强度:23.5 ± 0.6MPa;断裂伸长率:160 ± 8%;冲击强度:11.7 ± 0.5kJ/m²;水蒸气透过率WVTR:4.6 ± 0.3g·mm/m²·24h;氧气透过率OTR:380 ± 20cm³·mm/m²·24h·0.1MPa;起始分解温度:273℃;熔体流动指数MFI:8.2g/10min;生物降解率,180天,68%。

[0106] 对比例2

[0107] 原料配比:

[0108] 按质量份计,取0份PHA;60份PBAT,选用BASF Ecoflex F Blend C1200;40份PVOH,选用Kuraray Poval,水解度88%;0.5份扩链剂,选用Fine-Blend MAG-POE,含马来酸酐基;1份助剂,选用BASF Irganox 1010,抗氧化剂。

[0109] 预处理:

[0110] 将40份PVOH与其自身质量5%的甘油混合,甘油为中国石化工业级,用量2份,在60℃下真空干燥4小时。PBAT在50℃下烘干6小时。

[0111] 制备过程:

[0112] 步骤1.将预处理后的PBAT、PVOH和1份BASF Irganox 1010混合均匀,通过双螺杆挤出机主加料口加入;

[0113] 步骤2.挤出机温度分区设置为:进料段80℃,熔融段160℃,模头段160℃,螺杆转

速150rpm;

[0114] 步骤3.在熔融段中后部通过侧喂料口注入0.5份Fine-Blend MAG-POE,进行原位扩链反应;

[0115] 步骤4.通过真空排气口排除水分及副产物,熔体挤出后水冷切粒。

[0116] 性能结果:

[0117] 拉伸强度:26.4 ± 0.7MPa;断裂伸长率:280 ± 20%;冲击强度:10.9 ± 0.4kJ/m²;水蒸气透过率WVTR:2.1 ± 0.1g·mm/m²·24h;氧气透过率OTR:210 ± 10cm³·mm/m²·24h·0.1MPa;起始分解温度:275℃;熔体流动指数MFI:13.5g/10min;生物降解率,180天,65%。

[0118] 性能对比分析

[0119] 以下表1总结实施例1 至 3 与对比例1 至 2 的性能数据:

[0120]

性能指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
拉伸强度 (MPa)	32.4 ± 0.5	28.1 ± 0.8	34.2 ± 0.7	23.5 ± 0.6	26.4 ± 0.7
断裂伸长率 (%)	210 ± 15	245 ± 10	190 ± 10	160 ± 8	280 ± 20
冲击强度 (kJ/m²)	14.2 ± 0.3	16.3 ± 0.4	15.1 ± 0.2	11.7 ± 0.5	10.9 ± 0.4
水蒸气透过率 WVTR (g·mm/m²·24h)	2.5 ± 0.1	3.2 ± 0.2	2.3 ± 0.1	4.6 ± 0.3	2.1 ± 0.1
氧气透过率 OTR (cm³·mm/m²·24h·0.1MPa)	230 ± 10	250 ± 15	200 ± 10	380 ± 20	210 ± 10
起始分解温度 (℃)	285	290	288	273	275
熔体流动指数 MFI (g/10min)	10.5	12.0	9.8	8.2	13.5
生物降解率, 180 天 (%)	72	70	73	68	65

[0121] 通过分析表1数据,可以得出如下结论:

[0122] 1.PVOH显著提升PHA和PBAT共混物的力学性能及阻隔性能

[0123] 力学性能:实施例1、2、3中采用PVOH 5～8份,拉伸强度达28.1～34.2MPa,断裂伸长率达190～245%,冲击强度达14.2～16.3kJ/m²,较没有采用PVOH的对比例1数值分别为23.5MPa、160%和11.7kJ/m²显著提高,表明PVOH增强了共混物的韧性和强度。

[0124] 阻隔性能:实施例1、2、3的WVTR为2.3～3.2g·mm/m²·24h,OTR为200～250cm³·mm/m²·24h·0.1MPa,较没有采用PVOH的对比例1的4.6g·mm/m²·24h和380cm³·mm/m²·24h·0.1MPa,WVTR降低约30%～50%,OTR降低约34%～47%,证明PVOH有效提升了阻隔性。

[0125] 2.扩链剂强化共混物性能

[0126] 实施例1、2、3使用扩链剂1.0～1.5份,其力学性能和阻隔性能均优于未加扩链剂的对比例1,表明扩链剂通过提高分子量和交联密度显著改善了共混物的力学性能及阻隔性能。实施例1使用1.2份BASF Joncryl ADR-4368含环氧基,实施例2 使用1.5份万华WANNATE MDI-50含异氰酸酯基,实施例3使用1.0份Lanxess Stabaxol P含碳二亚胺基,对比例2使用0.5份Fine-Blend MAG-POE含马来酸酐基。扩链剂类型的差异对力学性能和热稳定性有一定影响,例如异氰酸酯基更利于断裂伸长率,碳二亚胺基提升热稳定性。然而,实施例1至3的性能显著优于对比例1和2,表明PHA、PBAT、PVOH三元体系与扩链剂的协同作用

是性能提升的关键,而非单一扩链剂类型决定结果。这种多样性设计验证了本发明方法对多种扩链剂的普适性。

[0127] 3.PHA类型与PVOH增塑影响性能差异

[0128] 实施例3采用PHB和PVOH增塑8%丙二醇,拉伸强度达34.2MPa,为最高值;实施例2采用PHBH和未增塑PVOH,断裂伸长率达245%,为最高值,显示PHA类型和PVOH增塑对刚性和韧性具有调节作用。

[0129] 对比例2仅含PBAT和PVOH,阻隔性优异,WVTR为2.1g·mm/m²·24h,OTR为210cm³·mm/m²·24h·0.1MPa,但冲击强度仅10.9 kJ/m²,明显刚性不足。

[0130] 本发明通过在双螺杆挤出过程中引入PHA、PBAT、PVOH和扩链剂,成功制备出兼具优异阻隔性能、良好力学性能和高冲击强度的改性PHA复合材料。PVOH和扩链剂的加入是性能提升的关键,三元体系的配方优化实现了刚韧性和阻隔性的平衡,显著优于传统的PHA和PBAT二元共混或单一体系。

[0131] 4.本发明的热稳定性、加工流动性及降解性能

[0132] 热稳定性及加工流动性:实施例1、实施例2及实施例3的起始分解温度较对比例1提升12~17℃,并延后失重峰;说明扩链剂有效封端或交联PHA和PVOH,减少酯交换和水解引发的降解。熔体流动指数MFI为9.8至12.0g/10min,显示扩链剂提升了热稳定性和加工流动性。

[0133] 降解性能:在58℃、相对湿度>90%的工业堆肥条件下,由PHA、PBAT、PVOH等可降解组分构成的复合材料于180天内降解率达70%以上,略高于对比例1的68%和对比例2的65%,符合EN13432或GB/T 20197等工业可堆肥塑料标准,使用后可自然分解,不产生持久性塑料污染,远优于传统PE、PP膜等石化塑料,契合环保包装和农业地膜的绿色要求.

[0134] 这些特性得益于扩链剂的改性作用和PHA、PBAT、PVOH三元体系的优化配比,使本发明在力学性能、阻隔性能之外,进一步实现了热稳定性和降解性能的协同提升,具有显著的技术优势和应用前景。

[0135] 本发明的应用前景

[0136] 本发明通过双螺杆挤出工艺制备的改性聚羟基脂肪酸酯PHA复合材料,凭借其优异的综合性能,在多个领域展现出广阔的应用前景。

[0137] 可降解食品包装:对粮食、咖啡、茶叶等敏感物品提供良好保质期,并且使用后可直接堆肥或降解处理,适用于粮食、咖啡、茶叶、肉类制品等对氧气和水蒸气敏感的食品包装膜或容器。

[0138] 农用地膜:具有足够的机械强度与阻水能力,作物生长季结束后膜体逐渐降解,适用于作物覆盖、地表保湿和杂草抑制,如蔬菜、果树种植中的地膜。

[0139] 一次性餐具及耗材:在高温或油脂环境中保持较好形变稳定性,同时兼具高阻隔与生物降解性,适用于一次性餐盒、吸管、杯盖等餐饮用品,以及油脂或高温食品接触场景。

[0140] 医用防护用品及耗材:由于PHA、PVOH均具有生物安全性,适用于医用敷料、防护膜、药物缓释载体等潜在应用场景。

[0141] 其他潜在应用:工业包装,如电子产品防潮包装,利用其阻水阻氧性能保护精密元件。

[0142] 因此,本发明制备的改性PHA复合材料在可降解食品包装、农用地膜、一次性餐具

及耗材、医用防护用品领域具有广阔的应用前景。其高阻隔性、力学性能、热稳定性和生物降解性的综合优势,不仅弥补了单一PHA或PHA/PBAT体系的性能缺陷,还为替代传统石化塑料提供了绿色解决方案。随着环保法规的日益严格和市场对可持续材料需求的增长,本发明具备显著的产业化潜力和社会经济效益,未来可在多领域实现广泛应用。

[0143] 综上所述,本发明通过在双螺杆挤出机内原位共混PHA、PBAT、PVOH并结合扩链剂,制备出兼具高阻隔、韧性及可降解特性的改性PHA复合材料,适应于可降解食品包装、农用地膜、一次性餐具及耗材、医用防护用品多场景需求。技术方案在原料选择、熔融挤出工艺和扩链机理上具备显著创新性;相比现有二元共混或多层复合技术,本发明材料加工更简洁,综合性能更优异,且可生物降解,符合绿色环保趋势。本发明所涵盖的方法与材料特性,为环保包装、农业、医疗领域的高性能可降解制品奠定了坚实基础,任何基于本发明技术方案的实施或等同变型,均应落入本发明的保护范围。