



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109181179 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201810714661.9

C08J 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.03

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107286547 A, 2017.10.24

申请公布号 CN 109181179 A

CN 107163306 A, 2017.09.15

CN 101085850 A, 2007.12.12

(43) 申请公布日 2019.01.11

EP 1854457 A1, 2007.11.14

(73) 专利权人 海南大学

Jie Zhang et al..Liquefied chitin/

地址 570228 海南省海口市人民大道58号

polyvinyl alcohol based blend membranes:

海南大学李运强理工实验大楼

百度学术, Preparation and

(72) 发明人 张玉苍 许文茸 郑凤映

characterization and antibacterial

(74) 专利代理机构 大连至诚专利代理事务所

activity.《Carbohydrate Polymers》.2018,第

(特殊普通合伙) 21242

180卷

代理人 杨威 涂文诗

张洁 等.甲壳素的液化反应及其动力学模  
拟.《化工进展》.2017,第36卷(第8期),

(51) Int. Cl.

审查员 侯晶晶

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜及其  
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种甲壳液化物/可降解塑料  
共混薄膜及其制备方法,将酸催化剂、甲壳粉末  
和多元醇液化剂以一定比例在140℃~170℃的  
温度下发生液化反应,反应完成后,将反应得到  
的混合物用洗涤剂洗涤,除去残渣,得到液体混合  
物;采用旋蒸的方法去除液体混合物中的洗涤剂和  
未反应多元醇液化剂,得到甲壳液化物;将甲壳  
液化物和可降解塑料溶液以一定比例在50℃~  
70℃的温度下,搅拌混合,得到甲壳液化物与可  
降解塑料溶液的混合溶液,将混合溶液固化成  
膜;将固化薄膜用极性小分子溶剂清洗,之后自  
然晾干。本发明以原生甲壳为主要原料制备甲壳  
液化物基共混薄膜,具有优异的耐热性能、力学  
性能,抗菌性能及环境友好性,同时薄膜质感良  
好,可用于包装材料。

1. 一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1:将酸催化剂、甲壳粉末和多元醇液化剂以一定比例在140℃~170℃的温度下发生液化反应,反应完成后,将反应得到的混合物用洗涤剂洗涤,除去残渣,得到液体混合物;其中,所述酸催化剂、甲壳粉末和多元醇液化剂的用量按质量份计为:酸催化剂0.5~1份,甲壳粉末0.5~5份,多元醇液化剂10~18份,所述多元醇液化剂为二乙二醇;

步骤S2:采用旋蒸的方法去除步骤S1所得的液体混合物中的洗涤剂和未反应多元醇液化剂,得到甲壳液化物;

步骤S3:将步骤S2得到的甲壳液化物和可降解塑料溶液以一定比例在50℃~70℃的温度下,搅拌混合,得到甲壳液化物与可降解塑料溶液的混合溶液,将混合溶液固化成膜;其中,所述甲壳液化物与可降解塑料溶液的混合溶液中甲壳液化物的质量分数为0.1%~3%,可降解塑料溶液中的可降解塑料的质量分数为4~7%;

步骤S4:将步骤S3制备的固化薄膜用极性小分子溶剂清洗,之后自然晾干。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述酸催化剂为浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、甲酸、乙酸的一种或多种组合。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述酸催化剂为浓硫酸。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述旋蒸的条件为0.3mbar~0.7mbar,100℃~130℃,1h~2h。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述洗涤剂为无水乙醇。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述可降解塑料为PVA、PCL、PVAc中的一种或多种组合。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述的固化成膜法采用室温流延法,固化36h—48h。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中,所述的极性小分子溶剂为乙醇、水或乙酸乙酯。

9. 一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜,其特征在于,由权利要求1~8任意一制备方法制得。

## 一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,更具体地,涉及一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前市场上的包装材料主要是由化石原料制成的,但由于石油资源的不可再生性及石化产品的不可降解性,随之带来的“白色污染”问题不容忽视,亟待寻找一种易降解、可再生的替代品制作包装材料,急需开发与探索可持续利用的新能源。生物质资源作为除了石油和煤之外唯一广泛存在的碳源,及其可再生性被认为是最好的石油替代品。甲壳素广泛存在于海产品废弃物虾、蟹壳中,是自然界中最丰富的含氮有机聚合物及仅次于木质纤维素的第二大生物质资源。全球每年产生的虾、蟹壳等海产品废弃物高达600-800万吨,大部分作为垃圾处理,造成资源浪费与环境污染,促进其资源化利用迫在眉睫

[0003] 虾蟹壳中含有20%-50%的碳酸钙,20%-40%的蛋白质及15%-40%的甲壳素,这些化合物在现代经济发展中有很多应用。但是目前海产品废弃物仅被用于生产饲料、肥料等低附加值产品,甚至部分作为废物直接丢弃,如此不仅浪费资源,还会对近岸及沿海的环境造成严重污染。虾蟹壳液化物是通过液化的方法直接对虾蟹壳进行利用而得到的,具有可再生性、生物可降解性、相容性和抑菌性等优点。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种利用液化方法得到虾、蟹壳液化物制备甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜及其制备方法,通过利用甲壳液化物可同时作为增强项和增塑项,提高甲壳液化物基共混膜的力学性能、热稳定性、抗菌性、柔韧性和环境友好性等性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 步骤S1:将酸催化剂、甲壳粉末和多元醇液化剂以一定比例在140℃~170℃的温度下发生液化反应,反应完成后,将反应得到的混合物用洗涤剂洗涤,除去残渣,得到液体混合物;其中,所述酸催化剂、甲壳粉末和多元醇液化剂的用量按质量份计为:酸催化剂0.5~1份,甲壳粉末0.5~5份,多元醇液化剂10~18份;

[0008] 步骤S2:采用旋蒸的方法去除步骤S1所得的液体混合物中的洗涤剂和未反应多元醇液化剂,得到甲壳液化物;

[0009] 步骤S3:将步骤S2得到的甲壳液化物和可降解塑料溶液以一定比例在50℃~70℃的温度下,搅拌混合,得到甲壳液化物与可降解塑料溶液的混合溶液,将混合溶液固化成膜;其中,所述甲壳液化物与可降解塑料溶液的混合溶液中甲壳液化物的质量分数为0.1%,搅拌,可降解塑料溶液中的可降解塑料的质量分数为4~7%;

[0010] 步骤S4:将步骤S3制备的固化薄膜用极性小分子溶剂清洗,之后自然晾干。

[0011] 进一步地,所述酸催化剂为浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、甲酸、乙酸的一种或多种组

合;多元醇液化剂为二乙二醇、丙三醇中的一种或两种组合。

[0012] 进一步地,所述多元醇液化剂为二乙二醇。

[0013] 进一步地,所述旋蒸的条件为0.3mbar~0.7mbar,100℃~130℃,1h~2h。

[0014] 进一步地,所述洗涤剂为无水乙醇。

[0015] 进一步地,所述可降解塑料为PVA、PCL、PVAc中的一种或多种组合。

[0016] 进一步地,所述步骤S3中,所述的固化成膜法采用室温流延法,固化36h述的固化。

[0017] 进一步地,所述步骤S4中,所述的极性小分子溶剂为乙醇、水或乙酸乙酯。

[0018] 一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜,其特征在于,由以上任意一制备方法制得。

[0019] 从上述技术方案可以看出,本发明通过液化的方法对原生甲壳进行直接利用得到甲壳液化物,并利用甲壳液化物同时作为增强项和增塑项,提高了甲壳液化物基复合膜的机械性能,柔韧性,抗菌性,耐热性。因此利用本发明的方法制备的甲壳液化物/PVA共混膜具有良好的力学性能,热稳定性和环境友好性。

### 具体实施方式

[0020] 下面对本发明的具体实施方式作进一步的详细说明。

[0021] 一种甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 步骤S1:将酸催化剂、甲壳粉末和多元醇液化剂以一定比例在140℃~170℃的温度下搅拌反应100—120min之后在冰浴中骤冷,将反应得到的混合物用无水乙醇洗涤剂洗涤,搅拌5—10h之后过滤,除去残渣,得到液体混合物。

[0023] 其中,酸催化剂、甲壳粉末和多元醇液化剂的用量按质量份计为:酸催化剂0.5~1份,甲壳粉末0.5~5份,多元醇液化剂10~18份。

[0024] 上述的酸为浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、甲酸、乙酸的一种或多种;多元醇为二乙二醇(DEG)、丙三醇的一种或两种。

[0025] 该步骤中直接以虾、蟹壳等甲壳粉末为原料,进行常压酸催化液化反应,将甲壳的固体粉末用特定液化剂液化成小分子可溶液体,不同的液化剂液化得到的小分子产物分子量不同,液化机理也不同,反应条件对液化率、大分子降解的程度也有影响。本发明选择二乙二醇和/或丙三醇为液化剂,不仅能提高液化效率,可以使其沸点较低,有利于在旋蒸过程中被完全去除,避免影响共混膜的性能,进一步能够得到优异性能的共混膜。由于液化产物为纯甲壳液化物,无添加化学试剂,制备的共混膜可以更环保。

[0026] 由于甲壳粉末主要由碳酸钙、甲壳素和蛋白质构成,在液化过程中,甲壳素和蛋白质(部分降解)都可降解为低沸点和高沸点物质,低沸点物质随着液化剂一同被旋蒸出去,经实验验证蛋白质和甲壳素的较高沸点物质对共混膜的机械性能和热稳定性均有良好的协同作用。因此,与购买的甲壳素相比,利用甲壳直接制备共混膜,大大降低了生产成本,并且提高共混薄膜的性能,具有大规模应用的前景。

[0027] 步骤S2:采用旋蒸的方法去除步骤S1所得的液体混合物中的洗涤剂和未反应多元醇液化剂,得到甲壳液化物。该甲壳液化物只有甲壳素和蛋白质降解物。优选地,旋蒸的条件为0.3mbar~0.7mbar,100℃~130℃,1h~2h。

[0028] 步骤S3:将步骤S2得到的甲壳液化物和可降解塑料溶液以一定比例在50℃~70℃

的温度下,搅拌混合,得到甲壳液化物与可降解塑料溶液的混合溶液,将混合溶液固化成膜;其中,所述甲壳液化物与可降解塑料溶液的混合溶液中甲壳液化物的质量分数为0.1%—3%,可降解塑料溶液中的可降解塑料的质量分数为4~7%。优选地,可降解塑料为PVA、PCL、PVAc中的一种或多种组合,固化成膜法采用室温流延法,固化36h—48h。

[0029] 步骤S4:将步骤S3制备的固化薄膜用极性小分子溶剂清洗,之后自然晾干。优选地,极性小分子溶剂为乙醇、水或乙酸乙酯。

[0030] 利用上述方法制得的甲壳液化物/可降解塑料共混薄膜具有优异的力学性能、热稳定性和环境友好性。

[0031] 下面以具体实施例进一步阐释本发明的具体内容。

[0032] 空白组:

[0033] 空白组以不添加甲壳液化物,将PVA溶液固化成膜,测量薄膜的力学性能,具体如下:将40g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0034] 得到空白对照的5wt%PVA膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0035] 拉伸强度:31.80MPa

[0036] 断裂伸长率:412%

[0037] 吸水率(3d):347%

[0038] 降解率(7d,pH=7.4):62.6%

[0039] 最大热降解速率的温度:266℃

[0040] 对比例1

[0041] 在以下对比例中,不同点在于,液化反应得到的甲壳液化物中的液化剂未被完全去除,仅去除了洗剂,具体如下:

[0042] 对比例1:将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸(0.3-0.7mbar,100—130℃,1-2h,)除去洗剂,得到反应产物和未反应完的液化剂的混合液。将0.08g的甲壳液化混合物和39.92g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0043] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0044] 拉伸强度:39.61MPa

[0045] 断裂伸长率:688%

[0046] 吸水率(3d):436%

[0047] 降解率(7d,pH=7.4):58.1%

[0048] 最大热降解速率的温度:277℃

[0049] 对比例2:将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用

布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸(0.3-0.7mbar,100—130℃,1-2h)除去洗剂,得到反应产物和未反应完的液化剂的混合液。将0.16g的甲壳液化混合物和39.84g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0050] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0051] 拉伸强度:40.29MPa

[0052] 断裂伸长率:697%

[0053] 吸水率(3d):452%

[0054] 降解率(7d,pH=7.4):56.8%

[0055] 最大热降解速率的温度:279℃

[0056] 对比例3:将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸(0.3-0.7mbar,100—130℃,1-2h,)除去洗剂,得到反应产物和未反应完的液化剂的混合液。将0.24g的甲壳液化混合物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0057] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0058] 拉伸强度:42.27MPa

[0059] 断裂伸长率:746%

[0060] 吸水率(3d):467%

[0061] 降解率(7d,pH=7.4):54.7%

[0062] 最大热降解速率的温度:282℃

[0063] 实施例1

[0064] 将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸(0.6mbar,100℃,1h)除去洗剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。将0.08g的甲壳液化物和39.92g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0065] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0066] 拉伸强度:56.73MPa

[0067] 断裂伸长率:592%

[0068] 吸水率(3d):476%

[0069] 降解率(7d,pH=7.4):62.6%

[0070] 最大热降解速率的温度:285℃

[0071] 实施例2

[0072] 将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口

烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗涤剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸(本实施例以及后面实施例旋蒸条件皆同实施例1)除去洗涤剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.16g的甲壳液化物和39.84g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0073] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0074] 拉伸强度:59.13MPa

[0075] 断裂伸长率:656%

[0076] 吸水率(3d):511%

[0077] 降解率(7d,pH=7.4):60.8%

[0078] 最大热降解速率:291℃

[0079] 实施例3

[0080] 将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗涤剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸除去洗涤剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.24g的甲壳液化物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0081] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0082] 拉伸强度:62.46MPa

[0083] 断裂伸长率:759%

[0084] 吸水率(3d):537%

[0085] 降解率(7d,pH=7.4):57.8%

[0086] 最大热降解速率:296℃

[0087] 实施例4

[0088] 将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为140℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗涤剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸除去洗涤剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.24g的甲壳液化物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0089] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0090] 拉伸强度:54.85MPa

[0091] 断裂伸长率:697%

[0092] 吸水率(3d):471%

[0093] 降解率(7d, pH=7.4):57.6%

[0094] 最大热降解速率:285℃

[0095] 实施例5

[0096] 将4g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和28g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为170℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸除去洗剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.24g的甲壳液化物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0097] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0098] 拉伸强度:60.78MPa

[0099] 断裂伸长率:710%

[0100] 吸水率(3d):508%

[0101] 降解率(7d, pH=7.4):58.6%

[0102] 最大热降解速率:287℃

[0103] 实施例6

[0104] 将1g球磨预处理的甲壳,1g硫酸和20g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸除去洗剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.24g的甲壳液化物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0105] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0106] 拉伸强度:60.86MPa

[0107] 断裂伸长率:726%

[0108] 吸水率(3d):499%

[0109] 降解率(7d, pH=7.4):56.7%

[0110] 最大热降解速率:288℃

[0111] 实施例7

[0112] 将6g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和32g二乙二醇置入100mL的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸除去洗剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.24g的甲壳液化物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0113] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:



[0114] 拉伸强度:55.91MPa

[0115] 断裂伸长率:688%

[0116] 吸水率(3d):456%

[0117] 降解率(7d,pH=7.4):57.5%

[0118] 最大热降解速率:286℃

[0119] 实施例8

[0120] 将10g球磨预处理的甲壳,2g硫酸和36g二乙二醇置入100ml的带有冷凝装置的三口烧瓶,将其放入油浴锅,在温度为160℃条件下搅拌反应120min。到达反应时间后,迅速将烧瓶放入冰浴中骤冷终止反应,用无水乙醇作为洗剂把反应后的混合物洗出来,用布氏漏斗过滤,除去残渣;收集的液体混合物,再通过旋蒸除去洗剂和未反应完的液化剂二乙二醇,得到真正的甲壳液化物。改变甲壳液化物的加入量,将0.24g的甲壳液化物和39.76g的5wt%PVA溶液置于60℃下搅拌2h,后静置消泡;将共混后的膜溶液倒在玻璃板模型上,采用室温流延法铺膜,固化时间为48h,将固化后的膜用乙醇清洗表面后,自然晾干。

[0121] 得到的甲壳液化物/PVA共混膜为质地均一薄膜,其技术指标如下:

[0122] 拉伸强度:53.74MPa

[0123] 断裂伸长率:624%

[0124] 吸水率(3d):438%

[0125] 降解率(7d,pH=7.4):60.6%

[0126] 最大热降解速率:284℃

[0127] 为了更直观地比较所得到的甲壳液化物/PVA共混膜的性能,请参阅表1。

[0128] 表1:不同工艺条件制得的甲壳液化物/PVA共混膜技术指标比较

实施 例	拉伸强度 (MPa)	断裂伸 长率(%)	吸水率 (3d,%)	降解率 (7d, %)	最大降解速率 时的温度(℃)
空白	31.80	412	347	62.6	266
对比 1	39.61	688	436	58.1	277
对比 2	40.29	697	452	56.8	279
对比 3	42.27	746	467	54.7	282
[0129] 1	56.73	592	476	60.8	285
2	59.13	656	511	57.8	291
3	62.46	759	537	55.4	296
4	54.85	697	471	57.6	285
5	60.78	710	508	58.6	287
6	60.86	726	499	56.7	288
7	55.91	688	456	57.5	286
8	53.74	624	438	60.6	284

[0130] 从表1可以看到:对比例1、2、3中可以看出没有除去未反应完的液化剂的液化物的加入可以增强共混膜的拉伸强度,断裂伸长率,吸水率,热稳定性。

[0131] 对空白例相比,实施例1、2、3中除去了未反应完的液化剂得到的真正的甲壳液化物的加入明显增强了共混膜的拉伸强度,断裂伸长率,吸水率,热稳定性,与对比例1、2、3相比,可以很明显地看到除去液化剂的比没有除去液化剂的液化产物对共混膜的性能提高地更多,特别是拉伸强度。

[0132] 和实施例3相比,实施例4、5,在140℃和170℃的反应温度得到的液化物均没有160℃得到的产物对PVA薄膜提高得多,所以最佳温度为160℃。

[0133] 实施例6,7,8,可以看出原料,催化剂的不同比例下,当比例为催化剂:原料:液化剂=1:2:14时性能最佳。

[0134] 综上所述,可以非常清晰地看到,实施例3中甲壳液化物/PVA共混膜在上述各类指标均变现特别优异,因此案例3的反应条件为最优条件,即甲壳液化物/PVA溶液的最优质量比为0.6%,催化剂:原料:液化剂=1:2:14,反应温度为160℃。

[0135] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。