

说明书

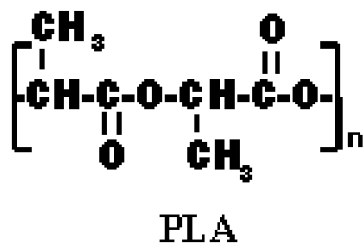
一种生物可降解薄膜及层压材料

技术领域

本发明涉及生物可降解薄膜与针织、纺织或无纺织物制成的织物和层压材料，其中，所述针织、纺织或无纺织物优选但不限于生物可降解。

背景技术

在过去 20 年中，聚乳酸（polylactic acid，PLA）已成为一种主导的生物可降解/可腐化聚合物，可用于制作塑料和纤维。因为尽管聚乳酸是从天然可再生材料派生而来，但它具有热塑性，可以被熔融挤出以生产塑料制品、纤维或织物，这些产品与基于石油的合成物具有相当的良好机械强度和柔韧性，如聚烯烃（聚乙烯和聚丙烯）和聚酯（聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯）。聚乳酸由乳酸制成，乳酸是从玉米（如 *Zea mays*）、小麦（如 *Triticum spp.*）、大米（如 *Oryza sativa*）或甜菜（如 *Beta vulgaris*）发酵所得的副产品。乳酸在聚合时形成具有以下结构的二聚体重复单元：



与其它来源于植物的合成纤维材料（如纤维素）不同，PLA 更适于进行熔融纺丝成纤维。相对于合成纤维素纤维必需的溶剂纺丝工艺而言，采用熔融纺丝制备 PLA 纤维能够降低经济成本和环境成本，且所制得的 PLA 具有更广泛的性能。与聚对苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate polyester, PET）一样，PLA 聚合物需要在熔融之前进行干燥，以避免在熔融挤出过程中发生

水解,且两者都可以通过从聚合物中抽取(拉伸)纤维来获得更好的拉伸强度。PLA 分子趋向于呈现螺旋结构,这种结构使其更容易结晶。同时其乳酸二聚体有三种异构体:左旋型,其偏振光为顺时针方向旋转;右旋型,其偏振光为逆时针方向旋转;以及外消旋型,其无光学活性。在聚合过程中,可以控制这些类型的相对比例,从而相对宽泛地来控制其重要地聚合物性能。对热塑性“天然”纤维聚合物、独特的聚合物形态和聚合物中异构体含量的控制使制造商可以在纤维中设计相对比较广泛的性能(Dugan, J. S. 2001, “Novel Properties of PLA Fibers”, *International Nonwovens Journal*, 10 (3): 29-33; Khan, A.Y.A., L.C. Wadsworth, and C.M. Ryan, 1995, “Polymer-Laid Nonwovens from Poly(lactide) Resin”, *International Nonwovens Journal*, 7: 69-73)。

PLA 被认为在挤出状态时是不能直接自然分解的。相反,它在变成生物可降解前首先必须水解。为了使 PLA 较大程度的水解,需要同时保持相对湿度等于或高于 98%,且温度等于或高于 60℃。一旦这些条件得到满足,便会迅速地发生降解(Dugan, J. S. 2001, “Novel Properties of PLA Fibers”, *International Nonwovens Journal*, 10 (3): 29-33 and Lunt, J. 2000, “Polylactic Acid Polymers for Fibers and Nonwovens”, *International Fiber Journal*, 15: 48-52)。不过,可以通过将熔融温度控制在 120℃至 175℃之间来调控三种异构体的成分和排列,而如果熔融温度较低则聚合物将完全呈非结晶态。在熔融物中加入酶和微生物则将获得更多的非晶聚合物。

聚乳酸已经被用于制造许多不同产品,控制其稳定性和降解速率的因素也已经有许多文献记载。发酵过程中产生的左旋乳酸和右旋乳酸都可以被用来生产 PLA (Hartmann, M.H., 1998, “High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers”, p. 367-411, In: D.L. Kaplan (ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, New York)。PLA 的一个优点是其降解速率可以通过改变诸如右旋和左旋形式的比例、分子量或者结晶度等因素来进行控制(Drumright, R.E., P.R., Gruber, and D.E. Henton, 2000, “Polylactic Acid Technology,” *Advanced Materials*. 12: 1841-1846)。例如, Hartmann 在 1998 年发现无结构聚乳酸样品会在几周内迅速降解成乳酸,但是高结晶度的材料可以

花费几个月到几年的时间才能完全降解。这样的灵活性和控制性使得 PLA 成为生产农业护根制造物非常有用的原材料,经过了特定的时间以后材料就会在地里降解 (Drumright, R.E., P.R., Gruber, and D.E. Henton, 2000, “Polylactic Acid Technology,” *Advanced Materials*. 12: 1841-1846)。

聚乳酸通过不同的机理被分解成小分子,且最终分解产物是 CO_2 和 H_2O 。降解过程受到温度、湿度、pH 值和酶以及微生物活性等的影响,然而不受紫外线的影响 (Drumright, R.E., P.R., Gruber, and D.E. Henton, 2000, “Polylactic Acid Technology,” *Advanced Materials*. 12: 1841-1846; Lunt, 2000)。在一些为生物医学应用而进行 PLA 降解评价的早期工作中,Williams 在 1981 年发现菠萝蛋白酶、链霉蛋白酶和蛋白酶 K 可以加快 PLA 的分解速率 (Williams, D.F., 1981, “Enzymic Hydrolysis of Polylactic Acid,” *Engineering in Medicine*. 10: 5-7)。

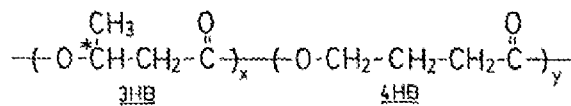
最近, Hakkarainen 等在 2000 年将 1.8 毫米厚的 PLA 样品孵育在 86°F 的腐植物抽提出来的微生物混合培养物中 (Hakkarainen, M., S. Karlsson, and A.C. Albertsson, 2000., “Rapid (Bio)degradation of Polylactide by Mixed Culture of Compost Microorganisms - Low Molecular Weight Products and Matrix Changes”, *Polymer*. 41: 2331-2338)。经过 5 周的孵育后,腐植物处理的薄膜降解成了细粉,而未经处理的对照组仍然完好无损。要注意的是本研究只用了左旋形式,而降解速率将随着左旋和右旋形式的比例变化而不同。无论如何, Hakkarainen 等 2000 年的工作表明应用大批容易从腐植物中得到的微生物可以加速分解。而目前 PLA 降解研究既在体外的液体培养物中进行,也在 140°F 以上的活性腐植物操作中进行 (Drumright et al., 2000; Hakkarainen et al., 2000; Lunt, 2000; Williams, 1981)。当 PLA 在 140°F 下制成腐植物的时候其降解迅速,在 40 天里几乎可以达到 100% 生物降解 (Drumright 等, 2000),但是在低于 140°F 当织物与土壤有机物相接触的时候其稳定性还有待测定。美国田纳西大学 (University of Tennessee, USA) 的 Larry Wadsworth (Khan 等, 1995) 首先开始研究使用 PLA 制造的的纺粘型织物 (spunbond, SB) 和熔喷 (meltblown, MB) 非织造布 (Smith, B.R., L.C. Wadsworth, M.G. Kamath, A. Wszelaki, and C.E. Sams, “Development of Next Generation Biodegradable Mulch Nonwovens to

Replace Polyethylene Plastic,” International Conference on Sustainable Textiles (ICST 08), Wuxi, China, October 21-24, 2008[Proceedings and CD ROM])。

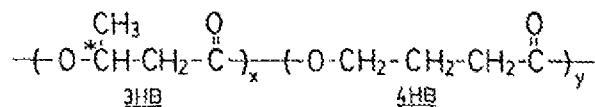
在使用期间要求生物可降解聚合物能够抵抗许多环境因素,但在被丢弃情况下要是生物可降解的。在不同的升高温度下,PLA 的生物降解在有氧和无氧、水中和固态条件下都进行了研究,发现暴露在有氧的水环境中,PLA 在室温下生物降解非常慢,但在高温条件下生物降解要快。在微生物可以利用其作为营养源之前,PLA 必须被水解,这一点也支持以上发现。在同样的升高温度下,无氧的固态条件下 PLA 的生物降解要远快于有氧条件下。在自然腐殖过程中,PLA 的行为类似暴露在水中降解,生物降解只开始于其被加热之后。这些结果加强了一个被广泛持有的观点:PLA 是可堆肥的且在常温下是稳定的,但在堆肥或无氧处理设备的废物处理期间降解迅速(Itavaara, Merja, Sari Karjomaa 和 Johan-Fredrik Selin,《在有氧和无氧的高温条件下聚乳酸的生物降解》(“Biodegradation of Polylactide in Aerobic and Anerobic Thermophilic Conditions,”) 爱思唯尔科学出版社(Elsevier Science Ltd.),2002)。在另一项研究中,厌氧消化污泥对不同塑料的生物降解水平得到了测定,并与模拟填埋条件下的相比较。细菌性的聚-3-羟基戊酸盐(PHB/PHV),一种由细菌产生的天然的脂肪族聚酯,在厌氧消化污泥中几乎在 20 天里完全降解;然而,由天然材料合成的脂肪族聚酯 PLA,以及另外两种被评价的脂肪族聚酯:聚丁烯琥珀酸酯(poly(butylenes succinate))和聚丁烯琥珀酸酯-聚乙烯琥珀酸酯共聚物(poly(butylenes succinate-co-ethylene succinate)),在 100 天之后都没有发生任何降解。一种纤维素对照材料,玻璃纸,在 20 天里的降解与 PHB/HV 相似。此外,PHB/HV 在模拟填埋条件下 6 个月降解良好(Shin, Pyong Kyun, Myung Hee Kim and Jong Min Kim, 可降解塑料暴露在厌氧消化污泥和模拟填埋条件下的生物降解性(“Biodegradability of Degradable Plastics Exposed to Anaerobic Digested Sludge and Simulated Landfill Conditions,”) 聚合物和环境杂志(Journal of Polymers and the Environment),1997 年第 5 卷第 1 期 1566-2543 页)。

在对真正的生物可降解聚合物的研究中,聚羟基脂肪酸酯(poly

(hydroxyalkonate)s, PHAs) 已经由许多细菌天然合成, 作为胞内的碳和能量存储物质。早在 19 世纪 20 年代, 聚-R-3-羟基脂肪酸酯 (poly[(R)-3-hydroxybutyrate, P(3HB)) 就已经被从巨大芽胞杆菌中分离出来, 并在随后被鉴定为细菌的储备聚酯。然而, P(3HB) 并没有显现出重要的商业价值, 因为它被发现在经过一段长时间后就变脆变硬, 所以不能被用来代替主流合成聚合物聚乙烯 (polyethylene, PE) 和聚苯乙烯 (polystyrene, PS)。最后, 在微生物聚酯中发现了有别于 3HB 的其它羟基脂肪酸酯 (hydroxalkonate, HA) 单元, 当它被包含在 P(3HB) 中的时候可以改善机械性能和热性质, 这给细菌聚酯的研究和商业利益带来了重大影响。在自然环境中的生物可降解性是 PHA 材料的独特性质之一。微生物聚酯在土壤、污泥或海水中是生物可降解的。因为 PHA 是一种具有高分子量的固态聚合物, 其不能被很好地运送穿过细胞壁来作为营养物质。因此, 像真菌和细菌等微生物会分泌细胞外降解 PHA 的酶, 被称为 PHA 降解酶, 它可以将固态 PHA 水解成水溶性的低聚物和单体, 从而可以被运送到细胞中并随后作为碳和能量来源被代谢掉 (Numata, Keiji, Hideki Abe 和 Tadahisa Iwata, 聚羟基脂肪酸酯材料的生物可降解性 (“Biodegradability of Poly(hydroxalkonate) Materials,”) 材料 (Materials), 2009 年第 2 期 1104-1126 页)。一种 [R]-3-羟基丁酸酯和 [R]-3-羟基戊酸酯的无规共聚多酯, P(3HB-co-3HV) 在英国帝国化学工业集团 (Imperial Chemical Industries, ICI) 得到了商品化生产。已经有研究表明富氧产碱菌使用丙酸和葡萄糖作为碳源, 生产出一种 3-羟基丁酸酯 (3HB) 和 3-羟基戊酸酯 (3HV) 的光活性共聚多酯 (Holmes, PA, (1985), PHB 的应用: 一种细菌生产的生物可降解热塑性塑料 (“Applications of PHB: a Microbially Produced Biodegradable Thermoplastic,”) 技术中的物理学 (Phys Technol) 16:32-36, 来自 Kunioka, Masao, Yasushi Kawaguchi 和 Yoshiharu Doi, 富养产碱菌生产 3-羟基丁酸酯和 4-羟基丁酸酯的生物可降解共聚多酯 (“Production of Biodegradable copolyesters of 3-hydroxybutyrate and 4-hydroxybutyrate by *Alcaligenes eutropus*,”) 应用微生物技术 (Appl. Microbiol Biotechnol) (1989) 30: 569-573)。P(3HB-co-3HV) 的化学结构如下:



此外，3-羟基丙酸酯、4-羟基丁酸酯和 4-羟基戊酸酯被发现是细菌聚羟基脂肪酸酯（PHAs）新的组成成分，并且获得了海洋、农业和医疗应用等广泛领域的众多关注。最近，通过富养产碱菌、从毛单胞菌和产碱杆菌进行[R]-3-羟基丁酸酯和 4-羟基丁酸酯的共聚多酯 P(3HB-co-4HB)的微生物合成已经得到了研究。P(3HB-co-4HB)的化学结构如下：



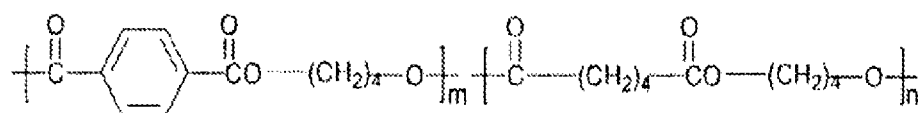
当 4-羟基丁酸被用作真养产碱菌的唯一碳源时，将生产出含有 34% 4HB 的 P(3HB-co-34% 4HB)；而当含有一些添加剂的 4-羟基丁酸中用作真养产碱菌的碳源时，将生产出含有大量 4HB（60-100 mol%）的 P(3HB-co-4HB)共聚多酯。还发现，在无氮环境中，广泛产碱菌在一步发酵过程中使用蔗糖和 1,4-丁内酯作为碳源高效生产 P(3HB-co-4HB)无规共聚物。随着 4HB 含量的增加，P(3HB-co-4HB)薄膜的拉伸强度从 43Mpa 下降到 26Mpa，而延伸率从 4%增加到 444%。另一方面，随着 4HB 含量从 64%增加到 100%，薄膜的拉伸强度随着 4HB 的增加从 17Mpa 增加到 104Mpa（Saito, Yuji, Shigeo Nakamura, Masaya Hiramitsu 和 Yoshiharu Doi, “聚-3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯共聚物”的细菌合成和性质（“Microbial Synthesis and Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate),” 国际聚合物（Polymer International）1996 年第 39 期 169-174 页）。研究发现，随着 4HB 的含量从 0 增加到 49 mol%，P(3HB-co-4HB)的结晶度从 55%减小到 14%，表明 4HB 单元不能在 3HB 单元序列中结晶，并且会成为 P(3HB)晶格中的缺陷。这很可能对 P(3HB-co-4HB)相对于 P(3HB)脆性降低和韧性增加负有责任。研究还发现，随着 4HB 含量从 0 增加到 18 mol%，熔点会从 178 °C 降到 150 °C（Kunioka, Masao, Akira Tamaki 和 Yoshiharu Doi, 细菌共聚多酯的结晶和热性质：聚-3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯共聚物和聚-3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯共聚物（“Crystalline

and Thermal Properties of Bacterial copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate),” 大分子 (Macromolecules) 1988 年第 22 期 694-697 页)。研究还发现当 4HB 单元存在于 P(3HB-co-4HB) 中时, 生物降解的速率增加 (Kunioka, Masao, Yasushi Kawaguchi 和 Yoshiharu Doi, 富养产碱菌生产 3-羟基丁酸酯和 4-羟基丁酸酯的生物可降解共聚多酯 (“Production of Biodegradable copolyesters of 3-hydroxybutyrate and 4-hydroxybutyrate by *Alcaligenes eutropus*,”) 应用微生物技术 (Appl. Microbiol Biotechnol) 1989 年第 30 期 569-573 页)。在另一项研究中, P(3HB-co-4HB) 薄膜的酶降解在 0.1 M 细胞外解聚酶 (纯化自粪产碱菌) 的磷酸缓冲液中于 37 °C 下进行, 结果发现随着 4HB 含量的升高酶降解速率显著提高, 最高速率在 4HB 为 28 mol% 时 (Nakamura, Shigeo 和 Yoshiharu Doi, 聚-3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯共聚物的微生物合成和特性 (“Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate),” 大分子 (Macromolecules), 1992 年 85 卷第 17 期 4237-4241 页)。

这可能是由于合成产物的结晶度降低; 然而 4HB 在共聚多酯中的存在超过 85 mol% 时抑制了酶降解 (Kumaai, Y. Kanesawa 和 Y. Doi, 高分子化学 (Makromol. Chem), 1992 年第 193 期第 53 页 through Nakamura, Shigeo 和 Yoshiharu Doi, 聚-3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯共聚物的微生物合成和特性 (“Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate),” 大分子 (Macromolecules), 1992 年 85 卷第 17 期 4237-4241 页)。在对 P(3HB-co-9% 4HB)、P(3HB) 和 (HB-co-50% 3HV) 薄膜的降解速率进行的比较中, 发现 P(3HB-co-9% 4HB) 在活化的污泥中于 2 周内完全降解, 该生物聚酯的降解速率远快于其它两种。P(3HB) 的降解速率比 P(HB-co-50% 3HV) 薄膜要快 (Kunioka, Masao, Yasushi Kawaguchi 和 Yoshiharu Doi, 富养产碱菌生产 3-羟基丁酸酯和 4-羟基丁酸酯的生物可降解共聚多酯 (“Production of Biodegradable copolyesters of 3-hydroxybutyrate and 4-hydroxybutyrate by *Alcaligenes eutropus*,”) 应用微生物

技术 (Appl. Microbiol Biotechnol) 1989 年第 30 期 569-573 页)。

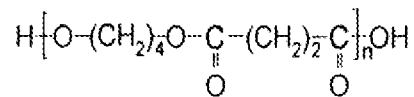
聚(对苯二甲酸丁二醇酯) (Polybutylene adipate terephthalate, PBAT) 是一种生物可降解聚合物, 现在并不通过细菌生产, 而是从石油产品中合成。虽然 PBAT 具有 120° C 的熔点, 低于 PLA, 但是它具有高柔韧性、优良的冲击强度, 以及良好的成型加工性能。此外, 有关 PBAT 薄膜和模制产品生物降解的一些研究表明, 在土壤、海水和具有活化污泥的水中, 一年便发生显著降解。尽管 PLA 具有良好的成型加工性能、强度, 以及生物降解性/堆肥特性, 但它的柔韧性低且冲抵强度低。将 PBAT 和 PLA 混合可以改善最终产品的柔韧性、柔软性和冲击强度。经研究发现, PBAT 和 PLA 的最少适合混合比例是 50/50。然而, 通过超声设备对熔化混合物施加 20 至 30 秒的超声波能量, PBAT 和 PLA 的 50/50 混合物的可混合性和由此带来的机械性能能够得到改善。在本研究中, 拉伸强度随着超声处理的时间增加而增加, 20 秒时达到最高, 20 秒之后开始下降; 而冲击强度在 30 秒时增加到最高, 并在之后随时间逐渐下降。然而, 超声处理过的系统比未经超声处理过的系统的冲击强度高出许多。可以这样解释, 在超声处理过的系统中, 过剩的能量被 PBAT 相的塑性变形所消耗, 而在未处理的系统中, 由于它们不能混合而各个相是分离的, 传播压力从 PBAT 相周围经过。这可以从扫面电镜 (SEM) 图上看出来, 晶畴尺寸在 30 秒超声处理后达到了 4.7 μm 的最小值, 但是之后随着时间而显著增大。据猜测, 剩余能量导致晶畴的絮凝 (Lee, Sangmook, Youngjoo Lee and Jae Wook Lee, “Effect of Ultrasound on the Properties of Biodegradable Polymer blends of Poly(lactic acid) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate,” Macromolecular Research, Vol. 15, No. 1, pp 44-50 [2007])。如上面所指出的, PBAT 具有极佳的断裂伸长率, 高于 500%, 相比之下 PLA 只有 9%, PHBV 只有 15% (“Biodegradable polyesters: PLA, PCL, PHA”..., <http://www.biodeg.net/bioplactic.html>)。因而除了增加 PBAT 与 PLA 或 PHA 混合后所制得的薄膜、包装材料和织物的柔韧性、可延长性和柔软性, 将 PBAT 薄膜压制成弹性生物可降解或非生物可降解弹性织物将可以生产出具有良好可延长性的层压材料。PBAT 的化学结构如下所示:



PBAT 有商品化产品可以购买，有 BASF 公司的 Ecoflex™，Eastman Chemical 公司的 Easter Bio®，以及意大利 Novamont 公司的 Origo-Bi®。DuPont 公司正在销售一种生物可降解的芳香族共聚多酯，称为 Biomax®，它不是 PBAT，而是一种改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯，具有高对苯二甲酸含量，并具有 200 °C 的高温。像 PLA 一样，Biomax®在生物降解之前必须首先进行水解，从小分子被天然存在的微生物吸收并矿化开始 (Vroman, Isabelle and Lau Tighzert, "Biodegradable Polymers," Materials 2009, 2, 307-344)。在 2004 年，Novomont 公司从 Eastman Chemical 公司购买了 Easter Bio 共聚多酯的业务 ("Novamont buys Eastman's Easter Bio technology" <http://www.highbeam.com/doc/1G1-121729929.html>)。BASF 公司注意到它的 PBAT——Ecoflex™ 与天然材料高度相容，例如淀粉、纤维素、木质素、PLA 和 PHB ("Bio - Sense or Nonsense," Kunststoffe International 8/2008 [Translated from Kunststoffe 8/2008, pp. 32-36])。

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 及其共聚物属于聚二羧酸二醇酯家族。它们通过二元醇类 (例如乙二醇和 1,4-丁二醇) 和脂肪族二羧酸 (像琥珀酸或脂肪酸) 的缩聚反应合成。它们在市场上有售，有日本 Showa High Polymer 公司的 Bionolle®和韩国 Ire Chemical 公司的 EnPol®。被生产出的不同二羧酸二醇酯有 PBS、聚丁二酸乙二醇酯 (PES) 和通过添加脂肪酸 (聚丁烯琥珀酸己二酸共聚物，PBSA) 制得的共聚物。此外，一种由 1,2-乙二醇和 1,4-丁二醇与琥珀酸和脂肪酸制得的共聚物已经由韩国 SK Chemical 公司进行商品化销售，产品为 Skygreen®。另一种由日本 Nippon Shokubai 公司销售的脂肪族共聚多酯是 Lunare SE®。PBS 是一种结晶聚合物，熔点为 90-120° C，玻璃化转变温度 (T_g) 为约 -45° C 到 -10° C，介于聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 的 T_g 值之间，并且它具有与 PE 和 PP 相似的化学性质。它具有 330 kg/cm² 的拉伸强度和 330% 的断裂伸长率。其加工性能好于 PLA (Vroman, Isabelle and Lau Tighzert, "Biodegradable Polymers," Materials 2009, 2, 307-344)。PBS 的化学

结构如下所述：



琥珀酸组成的 PBS 还可以用细菌生产。中国 Sinoven Biopolymers 公司利用生物基琥珀酸生产 PBS，具有 50% 可再生成分。据报道它比其它生物可降解聚合物具有更好的性能，并具有高于 100 ° C 的耐热性（“Production of Biobased polybutylene succinate (PBS)”
<http://biopol.free.fr/index.php/production-of-biobased-polybutylene-succinate-pbs/>)。PBS 被混合在 PLA 中以改善弯曲性能、热变形温度、冲击强度和气体渗透性。当 PBS 浓度小于 20% 时，PBS 可以与 PLA 互溶，并且这可以减少 PLA 的脆性（Bhatia, Amita, Rahul K. Gupta, Sati N. Bhattacharya and H.J. Choi, “Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylenes succinate) (PBS) blends for packaging application,” Korea-Australia Rheology Journal, November 2007, Vol. 19, No. 3, pp. 125-131)。

发明内容

本发明要解决的技术问题在于，针对现有生物可降解材料的上述降解速率慢的缺陷，提供一种在洁净环境下延长保质期而在污浊环境下加快降解的生物可降解薄膜及层压材料。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：构造一种生物可降解薄膜，包括 PHAs 和 PLA，其中 PLA 的质量百分比含量为 1% 至 95%。

使产品具有增强的生物可降解性能的 PHAs 与 PLA 的混合物是由 PHAs-PLA 制成。

在本发明的优选实施例中，由所述 PHAs 和 PLA 混合物制成的产品在清洁环境中的保质期增长。

在本发明的优选实施例中，由所述 PHAs 和 PLA 混合物制成的产品通过热成型、注塑成型或熔融纺丝来生产薄膜、固体和液体的容器，刚性或柔性包装，长丝状和短纤维的机织、针织和无纺织物，以及织物和薄膜的复合产品。

在本发明的优选实施例中，所述由熔融纺丝制成的无纺布物包括防粘无纺布物和熔喷的无纺布物。

在本发明的优选实施例中，所述无纺布物通过湿法粘结或者干法粘结制成，包括梳理和空气压条。

在本发明的优选实施例中，所述无纺布物采用湿黏胶例如乳胶粘结，或者采用干黏胶如热粘结粉末或纤维粘结。

在本发明的优选实施例中，所述无纺布物是由针刺工艺、水刺工艺、热压延、热气流通入-空气的热粘结或以下加热处理获得：微波、超声波、焊接、远红外和近红外加热。

在本发明的优选实施例中，所述织物包括：仅采用纺粘、纺粘-纺粘、纺粘-熔喷、纺粘-熔喷-纺粘的层压材料，可使用于工业防护服和医用防护服，例如医院手术室布帘和长袍织物，以及消毒仪器包装、病患的悬带和担架。

在本发明的优选实施例中，前述复合的织物，为薄膜和织物的层压材料，且结合其它无纺生产工艺，例如纺铺设、针刺、浆状或纤维状空中压条、以及水刺缠结工艺。

在本发明的优选实施例中，所述层压材料包括喷熔空气过滤和喷熔液体过滤介质，以及作为外侧或内侧的表面的纺粘或其它无纺布物，该表面仅需要在边缘进行缝合、热粘合或超声波粘合。

在本发明的优选实施例中，所述复合物包括 MB PLA，以及 MB PLA 与 PHAs 和纤维素纤维的混合物，例如加入到熔喷纤维流或 MB 层之间的层体中的纸浆或短棉纤维或其它人造或天然纤维。

在本发明的优选实施例中，所述 PHAs 为 PHBs 或 PHVs，或 PHBs 和 PHVs 的共聚物或共混物。

在本发明的优选实施例中，所述 PHBs 为由 3HB 和 4HB 聚合而成的 P(3HB-co-4HB)。

在本发明的优选实施例中，所述 4HB 的摩尔百分数为 5%-85%。

在本发明的优选实施例中，干混合物或复合物中 PLA 的百分数，与 PHAs

的熔融挤出混合物的范围从 1%PLA 至 95%PLA，优选范围是 PLA 为 50%或以下，最优选 30%或以下（50%-10%）。

在本发明的优选实施例中，当 PBAT 与 PLA 的混合物中含有 5-60% PBAT，优选含有 20-40% PBAT 时，本发明的可生物降解和可堆肥机织、针织和无纺织物，以及薄膜产品，具有改进的机械性能、伸长率、柔韧性和耐冲击性。

在本发明的优选实施例中，当 PBS 与 PLA 的混合物中含有 5-40% PBS 时，优选 10 -40% PBS 时，可生物降解和可堆肥机织、针织和无纺织物，以及薄膜产品，具有改进的机械性能、伸长率、柔韧性和耐冲击性。

在本发明的优选实施例中，当 PBAT 与 PBS 和 PLA 的混合物中含有 5 -50% PBAT 和 5 -40% PBS 时，优选 10-30% PBAT 和 10 -30% PBS 时，可生物降解和可堆肥机织、针织和无纺织物，以及薄膜产品，具有改进的机械性能、伸长率、柔韧性和耐冲击性。

在本发明的优选实施例中，PBAT 薄膜在与 10-60%PLA，优选 20-40%PLA 混合时，强度得到改进，热收缩减少，成本得到降低。

在本发明的优选实施例中，PBAT 薄膜在与 10-60% PBS，优选 20-40%PBS 混合时，强度得到改进，热收缩减少，成本得到降低。

在本发明的优选实施例中，PBAT 薄膜在与 10-40% PLA 和 10-40% PBS 混合时，优选 15-30% PLA 和 15-30% PBS 混合时，强度得到改进，热收缩减少，成本得到降低。

在本发明的优选实施例中，前述可生物降解和可堆肥机织、针织和无纺织物，以及薄膜产品在与填料混合时成本减少，所述填料的重量为 5-60%，优选 10-40%，例如淀粉和碳酸钙。

在本发明的优选实施例中，前述的可生物降解和可堆肥 PBAT 薄膜在与填料混合时成本减少，所述填料的重量为 5-60%，优选 10-40%，例如淀粉和碳酸钙。

在本发明的优选实施例中，通过添加 5-60%填料，优选为 10-40%，例如淀粉和碳酸钙的 PLA 制造的针织、纺织或无纺织物成本较低。

在本发明的优选实施例中，通过添加 5-60%填料，优选为 10-40%，例如

淀粉和碳酸钙的 PLA 和 PHA 混合物制造的编织、纺织或无纺布物成本较低。

在本发明的优选实施例中，通过添加 5-60% 填料，优选为 10-40%，例如淀粉和碳酸钙到 PBS 中制造的薄膜成本较低。

在本发明的优选实施例中，可以将前述各种生物可降解和可堆肥织物层压在一起获得层压材料。

在本发明的优选实施例中，各种生物可降解和可堆肥织物构成的层压材料，可以使用生物可降解胶水或热熔化粘合剂进行粘合。

在本发明的优选实施例中，织物被用作剪切护盖膜来抑制杂草生长，增强湿度控制，增加土壤温度并减少肥料滤出。

在本发明的优选实施例中，薄膜被用作剪切护盖膜来抑制杂草生长，增强湿度控制，增加土壤温度并减少肥料滤出。

在本发明的优选实施例中，织物和薄膜层压材料可以用作剪切护盖膜来抑制杂草生长，增强湿度控制，增加土壤温度并减少肥料滤出。

在本发明的优选实施例中，前述层压材料可以用于病患的悬带和担架。

在本发明的优选实施例中，前述层压材料可以用于一次性尿布和女性卫生巾。

在本发明的优选实施例中，采用 PBAT 薄膜与弹性物喷熔法或纺粘法无纺布制成层压材料，该弹性物喷熔法或纺粘法无纺布是用 ExxonMobil 公司的 Vistamaxx® 制造的，用的是 100% 的 Vistamaxx 或具有 60-95% Vistamaxx 和其它聚合物，如聚丙烯的混合物。

在本发明的优选实施例中，采用 PBAT 薄膜与弹性物喷熔法或纺粘法无纺布制成层压材料，该弹性物喷熔法或纺粘法无纺布是用 ExxonMobil 公司的 Vistamaxx® 制造的，用的是 100% 的 Vistamaxx 或具有 60-95% Vistamaxx 和其它聚合物，如聚丙烯的混合物。其中层压材料是用胶水或热熔化粘合剂粘合到一起的。

在本发明的优选实施例中，采用 PBAT 薄膜与弹性物喷熔法或纺粘法无纺布制成层压材料，该弹性物喷熔法或纺粘法无纺布是用 ExxonMobil 公司的 Vistamaxx® 制造的，用的是 100% 的 Vistamaxx 或具有 60-95% Vistamaxx 和其

它聚合物，如聚丙烯的混合物。其中层压材料是热粘合的。

在本发明的优选实施例中，采用 PBAT 薄膜与弹性物喷熔法或纺粘法无纺布制成层压材料，该弹性物喷熔法或纺粘法无纺布是用 ExxonMobil 公司的 Vistamaxx®制造的，用的是 100% 的 Vistamaxx 或具有 60-95% Vistamaxx 和其它聚合物，如聚丙烯的混合物。其中 PBAT 薄膜通过挤出涂层法结合到 Vistamaxx 上。

本发明公开了一种由层压的生物可降解薄膜制成的增强型的生物可降解织物和层压材料，所述生物可降解薄膜主要包括 PBAT (polybutylene adipate terephthalate, 聚对苯二甲酸乙二醇酯己二酸) 或 PBS 或 PBAT 和 PBS 的混合物，以及 PLA 和其它可降解高分子聚合物，例如 PBSA、PCL、PCL-BS 和 PHA，从而制成 PLA，以及 PLA 和 PHAs 的新型混合物，或者 PLA 与 PBAT 和 PBS 的混合物，或者 PLA 和 PHAs 与 PBAT 和 PBS 或者其它可降解高分子聚合物的混合物。这些新型织物和层压材料，在含有微生物的环境中具有更强的生物可降解性能，并且能够拥有良好的保质期和良好的强度，灵活性和柔韧性。用作层压的基底织物为纺织、针织或无纺织物。该生物可降解薄膜可以通过吹膜工艺、流延膜工艺、热成型工艺、真空成型或挤出涂层工艺制备。在将薄膜挤出涂层到织物上时，粘合剂通常不是必需的，但多数其它工艺中都需要使用。有必要选择同样生物可降解的粘合剂或采用热熔工艺，将薄膜粘合到织物上。

具体实施方式

虽然聚-3-羟基丁酸与聚-4-羟基丁酸聚酯 (P(3HB-co-4HB)) 产品很容易在土壤、污泥和海水中发生降解，但是在缺乏微生物的水中降解速率非常慢(Saito, Yuji, Shigeo Nakamura, Masaya Hiramitsu 和 Yoshiharu Doi, “聚(3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯)的微生物合成及性能”，国际高分子 39 (1996), 169-174)。因此，在洁净环境下 P(3HB-co-4HB)产品保质期非常长，如干法保存在密封包装中或者保存在湿巾清洁液中等。然而，当处于含有微生物的污浊环境下（如土壤、河水、河泥、粪沙腐殖物、污泥和海水），被丢弃的 P(3HB-co-4HB)的织物、薄膜和包装材料非常容易降解。应当指出的是聚乳酸 (PLA) 不容易在

上述污浊的环境中降解，但是容易被腐化。腐殖物中的热量和水分首先将 PLA 聚合物分解成较短的聚合物链，并最终降解成乳酸。然后腐殖物和土壤中的微生物将小的聚合物片段和乳酸作为营养物消耗掉。

因此，将羟基丁酸酯（polyhydroxyalkonates, PHAs）与 PLA 混合在一起将加快 PHAs-PLA 混合产品的降解速率，如 P(3HB-co-4HB)。此外，通过混合 PHAs 和 PLA，将延长洁净环境中产品的保质期。虽然过去的 10 年以来 PLA 的价格已经大幅下跌，仅略高于合成聚合物（如聚丙烯和 PET 聚酯），然而 PHAs 的价格仍然维持在 PLA 价格的 2 至 3 倍之高。这是因为 PLA 可以通过大规模合成乳酸制成，而 PHAs 是由细菌结合特定的碳源产生，且必须通过溶剂从细菌中提取出来。因此，如果在 PLA 中混合超过 25% 的 PHA 来熔融挤出产品（如机织和针织纤维、无纺布、薄膜和食品包装容器等）将不适于商业应用。

表 1, 2, 3 和 4 中分别列出了四组样品液的配方。这些样品为 400Kg，分别为：湿巾清洁液（通常为婴儿湿巾包装内的液体）、从中国东莞的东江中采集的带有一些河泥的水、从中国东莞的东江中采集的河泥以及由污泥/沙/和牛粪产生的混合腐殖物，将上述原料与蒸馏水混合稀释，并通过氢氧化钾调整其 pH 值大于 7。其中，每个处理工艺采用两个相同配方的样品液，且将每个含有被处理的样品的处理箱盖上盖子，并每 2 个星期对其 PH 值和固体百分数进行检测。前 4 周被处理样品的平均结果如表 5 所示。

在本发明的一个实施例中，25Kg 的 85% PLA（NatureWorks 公司生产的 2002D）和 15%PHB（3HB-co-4HB）共混物，以及 25 Kg 的 75% PLA（NatureWorks 公司生产的 2002D）和 25%PHB（3HB-co-4HB）共混物一起熔融混合并挤出成颗粒，并被运往美国威斯康星州格林维尔的 Biax-Fiberfilm 公司，然后进行熔融纺丝来生产熔喷非织造（meltblown, MB）织物，其重约 50g/m²。为了进行对比测试，还制作了 100% PLA（NatureWorks 公司生产的 2002D）MB 织物。在这些聚合物的熔喷过程中，越来越明显地发现用于制备 MB 织物的熔融和热气体温度过高，这是因为 2002D PLA 聚合物具有非常低的熔融指数（表明 PLA 具有非常高的分子量），且需要很高的温度来提高 PLA 的流动性从而使其能够顺利地由熔喷模孔挤出。100% 2002D PLA 的熔融温度

为 274℃，热气流温度为 276℃，相比而言，熔融系数为 70-80 的熔融熔喷纺粘级 PLA 一般使用的熔融温度为 266℃，热气流温度为 260℃(Wadsworth, Larry 和 Doug Brown, “High Strength, High Quality Meltblown Insulation, Filters and Wipes with Less Energy,” 发表于广东非纺织品协会会议，中国广东，2009 年 11 月 26-27 日)。因此，由于具有上述两种混合物，所含的 PHB 成分明显受到热降解，如挤出的 MB 纤维中冒出大量的烟雾以及生产出的 MB PLA/PHB 织物的低强度都证明了这一点。后续试验被设计为采用具有较高熔融指数（MI 为 70-85，其所要求的 MB 处理温度将低得多）的 PLA 聚合物（NatureWorks 公司生产的 PLA 6251D）与 PHB 以相同比例混合。此外，预计使用 6251DPLA 以相同的成分在 1 米的防粘无纺试验线上生产，通常在稍高于 PLA 和混合 PLA-PHB 聚合物熔点的温度下操作，从而产生更少热降解。这是因为其采用了 SB 工艺中的细丝牵伸步骤，而 MB 工艺中不包括该步骤，因此其生产的细丝明显大于采用同一聚合物生产的 MB 细丝，虽然 SB 织物中纤维的平均直径通常为 12-25 μm ，但相比之下 MB 织物的则为 2-8 μm 。第二 MB 操作是在 2010 年 12 月进行的，使用了更兼容的 PLA6251D 与 PHB 的混合物，其中混合比例为 85%PLA/15%PHB，和 75%PLA/25%PHB。这两种新的混合物所需的熔融温度较低，为 231℃，其中 85%PLA/15%PHB 的混合物的热气流温度也较低，为 233℃，而 75%PLA/25%PHB 的混合物的热气流温度仅为 227℃。同样，在低温喷熔该新的 PLA/PHB 混合物，将带来更少的烟气和气味污染。此外，其样品比上述介绍的第一 MB 操作要更白、更软，强度更高。在 2011 年 12 月，这些同样的聚合物复合物将在 1.0m Reicofil4 SB 线上运行，将最大限度地减少了热降解效应，使在生物降解处理过程中观察到的降解主要来自生物降解。此外，由于 MB 的和 SB 无纺布纤维直径有很大的差异，使较小的 MB 纤维将具有更大的表面积，使其可望更容易更迅速地进行生物降解。

MB 100%2002D 型 MB 织物，85%2002D 型 PLA/15% PHB 以及 75% 2002D/25%PLA 在第一 MB 操作中被卷成 12.5 英寸宽 50 g/m^2 重，从 Biax-Fiberfilm 公司运回位于中国东莞的美国太平洋非织造厂（U.S. Pacific Nonwovens Industry）。其中，每种织物各选取 1.5 米以不同处理方法进行浸泡，

随后其与将要从每个处理箱中清除的样品一起被暴露在不同处理液中，并且在 4 周、8 周、12 周、16 周和 20 周进行相应的重复处理。

试验过程如下，首先对 MB PLA 和 PLA-PHB 织物应用湿巾清洁液，并保存在多孔钢篮中，使其暴露在处理箱中，经过四周的处理后在尼龙袜中温和地洗涤腐殖物中的 MB 样品，通过清洗和干燥后便可以观察到降解情况。采取与湿巾清洁液同样的方式对 MB 织物使用河水，并将其置于盖上盖子的处理箱中的多孔钢篮上，每 4 周递增直至 20 周后从所有的处理箱中移出 100% MB PLA, 85% PLA-15% PHB, 和 75% PLA-25% PHB。首先，将暴露在河泥和污泥/沙/粪腐殖物中的织物铺在处理箱中，且被处理液浸没并完全渗透。然后将织物放入尼龙裤袜中，在一条袜腿中加入 1.5 米样品，另一半加入另外一条腿中，然后将袜子在轻轻地样品中拉伸，含有织物的袜子被埋入装有河泥或腐殖物的合适的盒体内，且每只袜子通过尼龙线在处理箱外贴附有一标签。每 4 周将移出的织物样品放入底部具有筛网的金属盒体中，尼龙针织织物被放在筛网上，通过直接在手掌上施加低压喷水轻轻地洗涤处理的织物。然后将第二尼龙针织织物放在已清洗的样品上，且轻轻地翻转到另一面进行清洗。然后先将所有的被处理的织物放置在洗衣干燥台上干燥两天以上直至被烘干，才送到实验室进行测试。经过了 4 周不同处理后，织物的物理性能测试结果如表所示，其中表 6A 为 100% 2002D PLA MB 织物，表 7A 为 85% 2002D PLA /15% PHB MB 样品，表 8A 为 75% 2002D/25% PHB 织物。100%MB PLA 样品在经过 4 周暴露在湿巾清洁液中后丧失了 6%的机械抗拉强度（machine direction (MD) tensile strength），而 85%PLA/15% PHB 和 75%PLA/PHB 织物仅分别在湿巾清洗液中丧失 4%和 1% 的机械抗拉强度。但是 100% PLA、85% PLA/15% PHB 和 75% PLA/25% PHB 分别丧失了 50%、32%和 65%的横向机械梯形抗撕裂程度（cross machine direction (CD) Trapezoid tearing strength）。在河水中 4 周后，100% MB PLA 丧失 26% 的 MD 抗拉强度和 64% CD 抗撕裂强度，而 85% PLA/15% PHB 和 75% PLA/25% PHB 分别丧失 19%和 22% MD 的抗拉强度，以及 77%和 80%的 CD 抗撕裂强度。在河泥中 4 周后，100% PLA 织物丧失 91% MD 抗拉强度和 98% CD 抗撕裂强度，而 85% PLA/15%和 75% PLA/25%

PHB 分别丧失 76%和 75% MD 抗拉强度, 以及 96%和 87% CD 抗撕裂强度。在污泥/沙/牛粪腐殖物中 4 周后, 100% PLA 织物丧失 94% MD 抗拉强度和 99% CD 抗撕裂强度, 而 85% PLA/15%和 75% PLA/25% PHB 分别丧失 76%和 86% MD 抗拉强度, 以及 99%和 83% CD 抗撕裂强度。所有暴露在河泥和腐殖物中的样品的气体渗透性增强, 其具有较高的气体渗透性值, 这表明随着生物降解的加重产生了更多的开发结构。各种处理的 MB 100% PLA 织物的气体渗透性增长小于 PLA-PHB 混合织物。没有织物损失重量, 而实际上会有一些增加, 因为难以在不对织物造成更深的损坏前提下去除所有的处理碎片。

表 6B、7B 和 8B 分别示出了 100% 2002D PLA MB 织物、85% PLA/15%PHB 和 75%PLA/25%PHB 在不同的处理条件下 12 星期后的暴露效果。所有这些织物在包裹在塑料里的辊上存储了 16 周后, 85% PLA/15%PHB 在 16 周的储存期后 MB 韧性和 CD 韧性没有明显降低, 而 75%PLA/25%PHB 则示出了 22%的 MB 韧性损失, 以及 33%的 CD 韧性损失。如在不同处理条件下暴露 4 周后一样, 暴露 12 周之后, 与对应国产织物的韧性相比, 在湿巾清洗液中, 具有 100%PLA 的样品的 MD 和 CD 韧性高于另外两种 PLA 和 PHB 的混合物。所有这些样品在河水、河流淤泥和污泥/沙/粪腐殖物中经 12 周后的降解相关可观。

表 1.两种不同箱体所装载的湿巾清洁液的配方

成分	质量百分比 (%)	质量 (Kg)
纯水	97.56	390.24
丙二醇	1.2	4.8
羊毛脂	0.6	2.4
椰油酰基二乙酸	0.3	1.2
聚苯乙烯-20	0.1	0.4
对羟基苯甲酸乙酯	0.0167	0.0668
对羟基苯甲酸甲酯	0.0167	0.0668
对羟基苯甲酸丙酯	0.0167	0.0668
氯化苯甲烃铵	0.075	0.3
乙二胺四乙酸二钠	0.075	0.3
柠檬酸	0.01	0.04
芳香烃	0.03	0.120
总计	100.0	400 Kg (大约 400 L)

表 2. 两种箱体所装载的河水成分

成分	质量 (Kg)
河水	380
河泥	20
总计	400 Kg

表 3. 两种箱体所装载的河泥成分

成分	质量 (Kg)
河泥	300
河水	100
总计	400

表 4. 两种箱体所装载的淤泥、沙、牛粪和蒸馏水的质量组成

成分	质量百分比 (%)	质量 (Kg)
淤泥	23	69
沙	23	69
牛粪	23	69
蒸馏水	31	93
用 10%氢氧化钾调 pH 值到 7.5 (质量包含在蒸馏水成分中)		
总计	100	300 Kg

表 4 说明:

将 69Kg 干淤泥 (USP 园丁从河里获取) 加入大混合容器中;

加入 69Kg 干牛粪, 其已经用大电动搅拌机通过缓慢搅拌打碎成小块;

混合时缓慢加入 69Kg 干沙;

搅拌时缓慢加入 83Kg 蒸馏水;

完全混合后, 用石蕊试纸或 pH 计检测 pH 值, 缓慢加入 10%的氢氧化钠 (用蒸馏水制备) 直到 pH 值达到 7.5;

加入剩余的蒸馏水以使加入的氢氧化钙中的水达到 93Kg 的总量, 检测 pH 值并调节到 7.5。

表 5. 用于混合了 15%和 25% PHB 的 Biax MB PLA (2002D)和 MB PLA (2002D)的处理箱中的 pH 值和固体百分含量 (%)

处理物	pH			固体百分含量 (%)		
	第一次	重复	平均	第一次	重复	平均
清洗液	3.92	3.94	3.93	1.30	1.32	1.31
河水	6.89	6.98	6.94	0.13	0.14	0.14
河泥	7.19	7.18	7.18	51.8	50.4	51.1
淤泥/沙/粪腐殖物	7.36	7.51	7.44	52.4	54.6	53.5

表 6A. 100% PLA (2002D)在生产后以及在清洗液、河水、河泥和淤泥/沙/粪腐殖物中暴露 4 周后的重量、厚度、透气性和强度特性

4 周后 100% PLA 2002D	重量 (g/m ²)	厚度 (mm)	透气性 (l/m ² .s)	韧性 (N)		延伸性 (%)		撕裂强度 (N)	
				MD	CD	MD	CD	CD	损失 (%)
生产后	46.4	0.400	2122	31.8		14.0	10.1	57.2	22.1
清洗液	47.2	0.366	2298	29.9	6	12.8	6.8	29.8	11.0
河水	45.8	0.384	2260	23.6	26	9.8	3.2	3.8	8.0
河泥	49.2	0.394	2672	3.0	91	1.2	3.0	1.2	0.4
淤泥/沙/ 粪腐殖物	56.8	0.472	2506	1.8	94	0.6	0.7	0.4	0.2

表 7A. 85% PLA (2002D)/15% PHB 在生产后以及在清洗液、河水、河泥和淤泥/沙/粪腐殖物中暴露 4 周后的重量、厚度、透气性和强度特性

4 周后 85% PLA/15% PHB	重量 (g/m ²)	厚度 (mm)	透气性 (l/m ² .s)	韧性 (N)		延伸性 (%)		撕裂强度 (N)	
				MD	CD	MD	CD	CD	损失 (%)
生产后	57.8	0.455	3134	14.4		9.7	19.8	32.9	7.9
清洗液	52.5	0.536	3876	13.8	4	9.4	13.5	21.3	3.4
河水	58.8	0.460	3024	11.6	19	7.2	4.2	7.0	1.8
河泥	63.2	0.531	3639	3.4	76	2.2	2.7	3.4	0.3
淤泥/沙/ 粪腐殖物	59.8	0.508	3916	3.5	76	1.4	3.6	3.6	0.1

表 8A. 75% PLA (2002D)/25% PHB 在生产后以及在清洗液、河水、河泥和淤泥/沙/粪腐殖物中暴露 4 周后的重量、厚度、透气性和强度特性

4 周后 75%	重量	厚度	透气性	韧性	延伸性	撕裂强度(N)
----------	----	----	-----	----	-----	---------

PLA/25% PHB	(g/m ²)	(mm)	(l/m ² .s)	(N)		(%)			
				MD		CD	MD	CD	CD
					损失 (%)				损失 (%)
生产后	53.8	0.387	3740	8.5		3.6	5.2	12.0	3.7
清洗液	56.2	0.344	3708	8.4	1	3.8	2.5	4.4	1.3
河水	53.6	0.338	3627	6.6	22	2.4	1.6	1.8	0.74
河泥	53.7	0.403	4502	2.1	75	0.8	2.6	2.6	0.48
淤泥/沙/ 粪腐殖物	61.5	0.460	5448	1.2	86	0.8	3.6	9.1	0.62

表 6B. 100% PLA (2002D)MB 清洗湿巾在生产 3 周和 16 周后以及在清洗液、河水、河泥和淤泥/沙/粪腐殖物中暴露 12 周后的重量、厚度、透气性和强度特性

12 周后 100% PLA 2002D	重量 (g/m ²)	厚度 (mm)	透气性 (l/m ² .s)	韧性 (N)				延伸性 (%)		撕裂强度 (N)	
				MD		CD		MD	CD	CD	
					损失 (%)	1	损失 (%)				损失 (%)
生产 3 周后	46.4	0.400	2122	31.8		14.0		10.1	57.2	22.1	
生产 16 周后	44.8	0.396	2079	32.2	0	12.7	9	7.0	45.4	9.8	56
清洗液	46.7	0.41	2328	14.5	54	3.8	73	1.2	1.0	2.3	90
河水	46.6	0.392	2272	4.9	85	2.4	83	0.6	0.7	0.8	96
河泥	49.2	0.408	2652	0.6	98	0.2	99	0.9	0.2	0.3	99
淤泥/沙/ 粪腐殖物	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

*样品太分散难以进行物理测验

表 7B. 85% PLA (2002D)/15% PHB 在生产 3 周和 16 周后以及在清洗液、河水、河泥和淤泥/沙/粪腐殖物中暴露 12 周后的重量、厚度、透气性和强度特性

12 周后 85% PLA/15% PHB	重量 (g/m ²)	厚度 (mm)	透气性 (l/m ² .s)	韧性 (N)				延伸性 (%)		撕裂强度 (N)	
				MD		CD		MD	CD	CD	
					损失 (%)		损失 (%)				损失 (%)
生产 3 周后	57.8	0.455	3134	14.4		9.7		19.8	32.9	7.9	

生产 16 周后	54.9	0.441	3049	15.0	0	9.5	2	19.2	31.5	7.1	10
清洗液	60.6	0.576	3418	10.0	31	5.4	44	4.2	8.0	2.3	71
河水	61.4	0.506	2853	8.5	41	6.3	35	5.6	11.4	2.2	72
河泥	66.9	0.522	3020	2.5	83	1.9	80	2.1	2.7	0.6	92
淤泥/沙/粪腐殖物	62.6	0.490	3152	2.5	83	3.2	67	2.4	4.8	1.1	86

*样品太分散难以进行物理测验

表 8B. 75% PLA (2002D)/25% PHB 在生产 3 周和 16 周后以及在清洗液、河水、河泥和淤泥/沙/粪腐殖物中暴露 12 周后的重量、厚度、透气性和强度特性

12 周后 75% PLA/25% PHB	重量 (g/m ²)	厚度 (mm)	透气性 (l/m ² .s)	韧性 (N)				延伸性 (%)		撕裂强度 (N)	
				MD		CD		MD	CD	CD	
					损失 (%)		损失 (%)				损失 (%)
生产 3 周后	53.8	0.387	3740	8.5		3.6		5.2	12.0	3.7	
生产 16 周后	55.5	0.383	3339	6.6	22	2.4	33	1.5	1.6	1.5	59
清洗液	56.8	0.376	3838	4.6	46	1.9	47	1.4	2.2	0.7	81
河水	46.8	0.346	3182	4.4	48	1.4	61	0.9	0.6	0.5	86
河泥	57.4	0.440	5129	1.1	87	1.1	69	2.0	2.9	0.7	81
淤泥/沙/粪腐殖物	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

*样品太分散难以进行物理测验

除了上述的生物降解研究，还从中国公司购买了厚度为 9 μ m 的纯 PBAT 薄膜，以及含有 20%碳酸钙的 9 μ m 的 PBAT 薄膜。从美国麦迪逊尼纳的 Biacx-Fiberfilm 公司获取了含有 20%PP 的 Meltblown (MB) Vistamaxx®。从德国萨克森纺织研究所获取黑色的含有炭黑的纺粘 (SB) PLA，其标称重量为 80g/m²。纯 PBAT 薄膜和含有 20%碳酸钙的 PBAT 薄膜各自与含有 20%PPVistamaxx MB 和黑色 SB PLA 层压，使用 5-13 g/m² 的热熔胶。一般采用 0.5-12 g/m² 的热熔胶，优选 1-7 g/m² 的热熔胶。此外，两层 SB PLA 被层压，并使用热熔

胶粘在一起。在图 9 中示出了对所有这些原材料和层压材料的重量、厚度、韧性、断裂伸长率、撕裂强度、耐破强度、水蒸汽传输速率和氢化头的测试结果。应当指出，这些仅为本发明不同实施例的一些样品，其采用热熔技术来将不同层的材料胶粘在一起，该 PBAT 薄膜或者其它生物可降解/可腐殖化薄膜可以直接通过挤出涂布的方法施加到底层上，而不需要采用胶体。该层压材料可以采用热封、总体压延或者超声波焊接技术连接或结合在一起，此处仅列出部分技术。此外，作为热熔胶的替代物，胶水、水溶或溶剂型粘合剂或乳胶也可以使用来将层压材料粘贴在一起。

如表 9 所示，9 μm 纯（100%）PBAT 薄膜（样品 1）在 MD 方向具有良好的伸长率，在 CD 上具有非常高的伸长率，高于 300% 以上。样品 1 至样品 5 均不能进行破裂强度试验，因为所有这些样品的弹性太好，以致于薄膜和层压材料在测试时不会破裂，且在测试后也明显不会变形。样品 1 的水蒸汽传输速率非常高，为 3380 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时，静压头为 549mm。含有 20% 碳酸钙的 PBAT 薄膜（样品 2）的性能和样品 1 相似，具有同样的水蒸汽传输速率，静压头则略低。PBAT 薄膜与样品 1 和样品 2 类似，具有稍薄的厚度 6 μm 或以下，但仍然具有较佳的伸长率和较高的水蒸汽传输速率，尽管静压头可能更低。MB 样品 3，即含有 80% Vistamaxx®（Vistamaxx 牌聚丙烯基聚合物具有高弹性，由 ExxonMobil 公司生产）以及 20%PP，具有非常高的 MD 和 CD 伸长率，大约 300%，以及在充分展开时具有高水蒸汽传输速率为 8816 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时。但是，样品 3 的静压头非常高，为 1043mm，这表明其仍然具有非常好的通透性。应当指出，20%PP 被加入到 Vistamaxx 聚合物微球中，进行物理混合，并将其混合物加入到 MB 挤出机进行熔融，使得 Vistamaxx MB 织物不会太粘。如果对 100% Vistamaxx 进行熔喷，其粘度非常高，可能阻塞碾子，非常难于分离而不

利于层压或后续使用。然而，如果 MB Vistamaxx 被层压成与薄膜一致，例如含有或不含碳酸钙的 PBAT 或 PBS，或者其它无纺织物、平纹棉麻织物或织物，对 100% Vistamaxx 进行喷熔是可行的。实际上，可能没有必要使用粘合剂，因为 100% Vistamaxx 或更高浓度的 Vistamaxx 已经非常黏。

使用热熔胶层压的纯 PBAT 和含 20% 的 CaCO_3 与 Vistamaxx 的 PBAT，相对于仅 Vistamaxx 而言，其 MD 韧性和 CD 韧性明显增强。该样品具有高的 MB 伸长率，尤其是高 CD 伸长率（样品 4 为 390%，样品 5 为 542%）。样品 4 和 5 还具有明显高的水蒸气传输速率值，分别为 1671 和 1189 $\text{g/m}^2/24$ 小时，以及较高的静压头，分别为 339 和 926mm H_2O 。同样应该指出的是，PBAT 薄膜可以使用或不适用热熔胶直接挤出喷涂到 MB 100% Vistamaxx 或者含有一些 PP 的 MB Vistamaxx 上，并且该挤出喷涂过程可能允许使用更薄规则的 PBAT 薄膜，甚至可能低至 4 或 5 微米，并造成更高的 MVTR，但其静压头可能降低。

目标重量为 80g/m 的黑色 SB PLA，其 MD 韧性为 104N，CD 韧性为 31N，而 MD 伸长率较低为 30.6%，CD 伸长率较高为 30.7%。破坏强度为 177KN/ m^2 ，WVTR 非常高为 8322 $\text{g/m}^2/24$ 小时，静压头非常明显为 109mm。没有使用热熔胶层压到纯 PBAT 的 80g/m 的黑色 SB PLA，其 MD 和 CD 韧性，高于仅 SB PLA 的韧性，分别为 107N 和 39N。但其 CD 伸长率仅为 9.8%。但是，与 SB PLA 层压的 PBAT，具有高爆破强度，为 220 KN/ m^2 。其透气性仍然很好，其水蒸气传输速率为 2459 $\text{g/m}^2/24$ 小时，且具有高静压头为 3115mm H_2O 。与含有 20% CaCO_3 的 PBAT 层压的 SB PLA，具有与样品 8 相似的性能，除了静压头，尽管仍然较高，为 2600mm H_2O ，但相对较低。SB PLA 与较薄 PBAT 薄膜的层压材料，尤其是 SB PLA 与通过挤出涂层沉积获得的较薄 PBAT 薄膜

的层压材料，生产用于医疗、工业应用或运动的防护服装，其具有高 MVTR 以便穿着舒适，同时具有高静压头以便作为防护屏障。该防护屏障可以通过在 PBAT 薄膜侧，或者在 SB OLA 与薄膜层压之前或之后的任意一侧应用防护整理剂（氟硅或其它类型防护整理剂），从而进一步增强防护屏障作用。另一种增强途径在于在与薄膜层压之前或之后，将 MB PLA 与 SB PLA 层压在一起。防护整理剂还可能可以加入到例如用于生产 PBAT 薄膜，SB 或 MB 聚合物熔体中。

当 SB PLA 的两层通过融化粘附的方法粘合在一起生产 9 号样品，MD 和 CD 抗拉性和脆裂强度基本上是 6 号样品单层的两倍。由 110 g/m² SB PP 生产的韧性吊索的目标 MD 和 CD 抗拉性和响应断裂伸长率（伸长率%）值分别至少为 200 和 140 N/5cm。图表 9 所示，SB PLA 两个粘附层的 MD 抗拉性是 215N，但是 CD 抗拉性只有所需水平的约 50%。而且，MD 和 CD %伸长率值也大大低于所需最小值 40%。SB PLA 的 MD 和 CD 伸长率可以通过在 SB 织物挤出之前向 PLA 中混入 5-60%的 PBAT（最好是 25-50%的 PBAT）来进行改善。此外，PBAT 和 PBS 可以与 PLA 混合以制成具有所要求的 MD 和 CD 抗拉性和伸长率值，以及受热稳定性的织物。此外，SB 丝网可以通过非热点轧粘合工艺来进行粘合，从而达到更佳的多方向强度和伸长率，来包含水刺和针刺。针刺 SB PLA 可以以 110 g/m² 更大的重量进行生产，且不需要将两个或更多 SB PLA 织物压制或粘合在一起来达到所需强度和伸长率值。

表 9. PBAT 薄膜与熔喷（MB）Vistamaxx®和纺粘（SB）PLA 的层压材料，以及两层 SB PLA 层的层压材料的力度和防护性能

样品编号描述	重量 g/m ²	厚度 mm	韧性 N/5 cm	伸长率 %	撕裂强度 Trapzoid, N	破裂 强度 KN/ m ²	WV TR g/m ² 24 hr	静 压 头 mm H ₂ O
--------	------------------------	----------	--------------	----------	---------------------	-----------------------------------	--	---------------------------------------

			MD	CD	MD	CD	MD	CD			
1/纯 PBAT 薄膜, 厚度为 9 μm	8.9	0.009	10.0	5.1	67.7	307.6	1.5	14.6	*DNB	3380	549
2/含有 20% CaCO_3 的 PBAT 薄膜	9.3	0.010	8.9	4.1	48.1	296.3	1.8	8.0	DNB	2803	415
3/MB Vistamaxx & 20% PP	42.1	0.229	17.2	11.6	304.0	295.8	16.0	8.6	DNB	8816	1043
4/PBAT 薄膜 + Vistamaxx	63.9	0.242	31.4	16.0	179.5	390.0	24.6	8.5	DNB	1671	339
5/PBAT 薄膜+ 20% CaCO_3 + Vistamaxx	65.3	0.249	25	17.7	116.6	541.9	22.0	10	DNB	1189	926
6/黑色重量为 80 gsm 的 SB PLA	81.3	0.580	102.4	30.7	3.6	30.7	6.2	12.0	177	8322	109
7/黑色重量为 80 gsm 的 SB PLA + 纯 PBAT 薄膜	101.3	0.584	107.0	39.2	4.6	9.8	8.5	20.7	220	2459	3115
8/黑色重量为 80 gsm 的 SB PLA + 含有 20% CaCO_3 的 PBAT 薄膜	96.5	0.557	97.0	36.3	4.9	8.0	9.3	19.0	151	2353	2600
9/由 3 gsm 的热熔胶粘贴的 2 层黑色 SB PLA	183.6	1.060	215.3	76.8	4.9	9.4	14.7	22.5	503	7886	70

*DNB 代表弹性高难以破裂

权 利 要 求 书

1、一种生物可降解薄膜，包括 PHAs 和 PLA，其中 PLA 的质量百分比含量为 1%至 95%。

2、根据权利要求 1 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述 PLA 的质量百分比含量为 10%-50%。

3、根据权利要求 1 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述 PHAs 为 PHBs 或 PHVs，或 PHBs 和 PHVs 的共聚物或共混物。

4、根据权利要求 3 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述 PHBs 为由 3HB 和 4HB 聚合而成的 P(3HB-co-4HB)。

5、根据权利要求 3 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述 4HB 的摩尔百分数为 5%-85%。

6、根据权利要求 1 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述生物可降解薄膜还包括纤维素纤维。

7、根据权利要求 1 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述生物可降解薄膜通过热成型、注塑成型或熔融纺丝来生产薄膜、固体和液体的容器，刚性或柔性包装，长丝状和短纤维的机织、针织和无纺织物，以及织物和薄膜的复合产品。

8、根据权利要求 7 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述熔融纺丝包括防粘和熔喷的无纺处理。

9、根据权利要求 7 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述无纺织物通过湿法粘结或者干法粘结。

10、根据权利要求 7 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述无纺织物是由针刺工艺、水刺工艺、热压延、热气流沉积或以下加热处理获得：微波、超声波、焊接、远红外和近红外加热。

11、根据权利要求 7 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述复合产品为碾压而成的薄膜或织物，并结合纺丝沉积处理、针刺处理、纸浆或纤维的气流沉积处理或水刺处理。

12、根据权利要求 11 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述碾压包括热纺粘-熔喷-纺粘，或超声粘合无纺处理，所述复合产品用于工业和医疗用防护织物。

13、根据权利要求 11 所述的生物可降解薄膜，其特征在于，所述复合产品包括通过防粘作为内外表面的熔喷过滤介质，所述产品在边缘缝制或热黏贴或超声黏贴所述熔喷过滤介质。

14、一种生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料包括权利要求 1-13 中任意一项所述的生物可降解薄膜，以及 PBAT。

15、根据权利要求 14 所述的生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料中，含有质量百分数为 5-60% 的 PBAT。

16、根据权利要求 14 所述的生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料还包括重量为 5-60% 的填料。

17、一种生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料包括权利要求 1-13 中任意一项所述的生物可降解薄膜，以及 PBS。

18、根据权利要求 17 所述的生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料中，含有质量百分数为 5-40% 的 PBS。

19、一种生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料包括权利要求 1-13 中任意一项所述的生物可降解薄膜，以及 PBAT 和 PBS 的混合物。

20、根据权利要求 19 所述的生物可降解层压材料，其特征在于，所述生物可降解层压材料中，含有质量百分数为 5 -50% 的 PBAT 和 5 -40% 的 PBS。