

一种高强度超薄生物降解薄膜及其制备方法

技术领域

5 本发明属于生物降解薄膜领域，更具体地，涉及一种高强度超薄生物降解薄膜及其制备方法，以及用于制备所述生物降解薄膜的共聚酯。

背景技术

上世纪 70 年代末，我国引进地膜覆盖栽培技术，这一技术使我国农作物的产量得到大幅度提高，获得显著的经济效益，被人们誉为农业上的“白色革命”。地膜技术从最初的蔬菜种植，目前已经推广到棉花、玉米、甜菜、甘蔗、番茄、番薯、甜瓜等 20 余种作物。然而，地膜的广泛使用也带来了新的问题。目前传统农用塑料地膜材料主要是聚乙烯(PE)，在自然环境条件下难以降解，加之缺乏有效的治理措施，废旧地膜在农田土壤中逐年增多，污染持续加剧。据统计，我国农田每年会新增 20~30 万吨不能降解的残留地膜，使土壤环境恶化，土壤含水量下降，板结且肥力下降，最终导致农作物减产。更有甚者，长久以来积聚的碎裂在土壤里的地膜碎片，完全处于失控状态，最终将渗入地下水系统或者悬浮在大气尘埃中，而给人类带来持久毁灭性的灾害。因此，开发可替代的全生物降解地膜材料，是迫在眉睫的事情。

当前开发使用的生物可降解地膜材料，与聚乙烯地膜性能最接近的，就是以脂肪芳香共聚酯为主体成膜材料的聚酯材料，如 BASF 公司开发的 Ecoflex[®]，是一种聚(对苯二甲酸-己二酸-丁二醇)酯(PBAT)，在文献 Chemosphere, 44(2001), 289-299 中，详细证明了 Ecoflex[®]经土壤中广泛存在的细菌分解后，可以产生对土壤和大气完全无害的小分子产物：二氧化碳和水。但是 Ecoflex[®]、其与 PLA 的共混物 Ecovio[®]薄膜产品，以及国内一些厂家提供的 PBAT 产品，在实际作为地膜使用过程中，均存在使用过程中容易过早破膜、力学性能不足、降解周期不匹配等方面的缺陷，尚不能完全作为地

膜商品彻底推入市场。

发明内容

为了解决现有技术中存在的上述问题，本发明的目的是提供一种高强度
5 超薄生物降解薄膜及其制备方法，该薄膜产品力学性能优异，辅以与使用周
期匹配的老化性能、优异的保温保水性能，完全可以作为生物降解地膜产品
在不同的地区推广使用，同时其亦可作为生物可降解包装材料使用。

本发明的第一方面提供了一种生物降解薄膜，该生物降解薄膜由包含以下
10 组分组合制得：衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪
芳香共聚酯与有机过氧化物挤出反应制得的共聚酯，其中所述单体 a 为芳香
族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂
肪族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂肪族二元酸或其酯衍
生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能
15 度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘
油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多种。

本发明的第二方面提供了上述生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包
括以下步骤：

1) 将衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯
与有机过氧化物进行挤出反应制备共聚酯；

20 所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪
族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂
肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大
于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸
酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳
25 酸酯中的一种或多种；

2) 将步骤 1) 得到的共聚酯进行挤出造粒，制得组合物；

3) 将所述组合物进行吹膜，得到所述生物降解薄膜。

本发明的第三方面提供了一种共聚酯，其由衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物挤出反应制得，其中所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多种。

本发明的薄膜是采用支化的，特别是长支链的脂肪芳香共聚酯为主体材料，将其经过挤出扩链增粘，进一步增加支链长度、支链数量以及支链的缠结度，在降低熔融指数的同时，增加其熔体强度，同时配合相应的加工助剂，制备出高强度的薄膜产品，该薄膜可在自然或堆肥条件下完全降解为二氧化碳和水等小分子产物；而且可以根据需求制备 4-50μm 的薄膜，力学性能可达到与同等厚度的 LDPE 聚乙烯薄膜性能相当，且因为长支链的相互缠结，薄膜本身还具有优异的阻水性能，有望在地膜和包装膜领域完全替代聚乙烯。

本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

根据本发明的第一方面，本发明提供一种生物降解薄膜，该生物降解薄膜由包含以下组分的组合物制得：衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物挤出反应制得的共聚酯，其中所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多

种。

本发明中，所述支化的脂肪芳香共聚酯由单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 在包含第二催化剂的催化剂体系的作用下反应得到。所述第二催化剂为 $RE(R^3)_3$ 的化合物，其中 RE 为稀土金属元素， R^3 选自卤素、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮基和 R^4COO -基团中的至少一种， R^4 为 C_1-C_{30} 的烷基。优选地，RE 为镧、铈、镨、钕、钷、铽、镱、钇或铕；所述卤素为氯或溴，所述烷氧基为 C_3-C_6 的烷氧基，所述芳氧基为包括至少一个苯环和/或萘环的芳氧基， R^4 为 C_1-C_{20} 的烷基。进一步优选情况下，RE 选自镧、铈、镨、钕或铕，所述卤素为氯或溴，所述烷氧基中的烷基为异丙基、正丁基或异戊基，所述芳氧基中的芳基为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯基或 4-丁基苯基， R^4 为 C_3-C_{18} 的烷基。更优选的情况下，所述第二催化剂为乙酰丙酮镧、乙酰丙酮钕、异丙氧基钕、异丙氧基镧、异丙氧基铕、硬脂酸镧、硬脂酸钕、氯化镧、三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)镧以及它们的水合物中的一种或多种。

本发明中，所述催化剂体系还包含第一催化剂和/或第三催化剂。

所述第一催化剂选自 M 的氧化物、 $M(OR^1)_n$ 和 $M(OOCR^2)_m$ 中的一种或多种，其中 M 为钛、锆或铪，n 和 m 各自独立地为 M 的价态， R^1 为 C_1-C_{10} 的烷基， R^2 为 C_1-C_{20} 的烷基。优选地，所述第一催化剂选自烷氧基钛、醋酸锆、醋酸铪、铪的氧化物和钛的氧化物中的至少一种。进一步优选情况下，所述第一催化剂选自钛酸四丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$)、异丙氧基钛、二氧化钛、三氧化二锆、醋酸锆和醋酸铪中的至少一种。

所述第三催化剂为至少一种有机锡化合物。优选地，所述第三催化剂选自二丁基氧化锡、氧化甲基苯基锡、四乙基锡、氧化六乙基锡、氧化六环己基二锡、氧化二(十二烷基)锡、三乙基羟基锡、三苯基羟基锡、乙酸三异丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二苯基锡、单丁基三氯化锡、三丁基氯化锡、二丁基硫化锡、丁基羟基氧化锡、甲基锡酸、乙基锡酸和丁基锡酸中的至少一种。进一步优选情况下，所述第三催化剂为选自二丁基氧化锡、四乙基锡、三苯基羟基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二苯基锡、单丁基三氯化

锡、三丁基氯化锡、二丁基硫化锡、丁基羟基氧化锡、甲基锡酸、乙基锡酸和丁基锡酸中的至少两种的混合物。在这种情况下，所述第三催化剂的每一个组分的含量可以为 10-90 摩尔%，优选为 30-70 摩尔%。

5 本发明的催化剂可选用本领域的常规用量，优选地，所述催化剂的总用量与单体(a+c)的摩尔比为 1：1000-20000，第一催化剂：第二催化剂：第三催化剂的摩尔比为 0-20：0.1-10：0-1，优选为 0.1-20：0.1-10：1。

所述单体 a 可以选自对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸、甲苯二甲酸、萘二甲酸，优选为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯；所述单体 b 可以选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇，1,5-戊二醇、1,6-己二醇，优选为乙二醇、1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇；所述单体 c 可以选自丁二酸、丁二酸酐、1,5-戊二酸、己二酸、1,10-癸二酸或其酯衍生物，优选选自丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、己二酸或己二酸二甲酯，特别优选选自 1,4-丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、1,6-己二酸或 1,6-己二酸二甲酯；所述单体 d 可以选自均苯四酸二酐、丙三醇、季戊四醇、丁二酸缩水甘油酯、己二酸缩水甘油酯、对苯二甲酸缩水甘油酯、乙二醇缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、环氧丙酸、缩水甘油、3-羟基苯酐、4-羟基苯酐、3-羟基甲基己内酯、带烷羟基或烷羧基的五元环六元环环碳酸酯等，优选为均苯四酸二酐、丙三醇或季戊四醇。

20 只要能够得到相应熔融指数的支化的脂肪芳香共聚酯，各单体的含量可采用常规用量，优选地，单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的用量为：(a+c)：b 的摩尔比为 1：0.8-3，(a+c)：d 的摩尔比为 100-2000：1，a：c 的摩尔比为 0：100-95：5，优选为 0：100-60：40。

所述支化的脂肪芳香共聚酯如下制得：在催化剂体系的作用下，将单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 混合进行酯化或酯交换反应，或者将单体 a 与单体 b 的酯化或酯交换产物和单体 c 与单体 d 的酯化或酯交换产物混合，进行共缩聚反应。

所述支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为

2-100g/10min, 优选为 5-100g/10min。优选地, 所述支化的脂肪芳香共聚酯是长支链的。

根据本发明, 所述有机过氧化物选自加工温度范围内半衰期为 0.2-10min, 优选半衰期为 0.2-2min 的有机过氧化物。

5 进一步优选地, 所述有机过氧化物选自过氧化二烷基、过氧化二酰基或过氧化酯; 所述过氧化二烷基选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基)过氧化己烷或二(叔丁基过氧异丙基)苯; 所述过氧化二酰基选自过氧化二苯甲酰或过氧化月桂酰;

10 本发明中所述有机过氧化物的用量可采用常规用量, 例如, 其用量为支化的脂肪芳香共聚酯用量的 0.01-5wt%。优选地, 所述有机过氧化物的用量为支化的脂肪芳香共聚酯用量的 0.01-1wt%。

优选地, 所述共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 0.1-10g/10min。

15 根据本发明, 所述组合物还包含添加剂。所述添加剂包括抗氧剂、爽滑剂、开口剂和成核剂。所述添加剂还可以包括抗紫外助剂、阻水剂等。

以所述共聚酯的重量为 100 份计, 所述抗氧剂的重量为 0.05-5 份, 所述爽滑剂的重量为 0.05-5 份, 所述开口剂的重量为 0.05-5 份, 所述成核剂的重量为 0.1-20 份。

20 为了得到性能更优的吹膜料, 优选地, 以所述共聚酯的重量为 100 份计, 所述抗氧剂的重量为 0.05-2 份, 所述爽滑剂的重量为 0.05-2 份, 所述开口剂的重量为 0.05-2 份, 所述成核剂的重量为 0.5-5 份。

根据本发明, 所述抗氧剂可采用本领域常规使用的任何抗氧剂。优选地, 所述抗氧剂为按质量比 1:1 混配的受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂;

25 其中, 所述受阻酚类抗氧剂可选自抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 245 或抗氧剂 246;

所述亚磷酸酯类抗氧剂可选自磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或抗氧剂 168。

本发明中，所述爽滑剂可以为硬脂酸盐或有机羧酸酰胺，其中，所述硬脂酸盐可以为硬脂酸钙等，所述有机羧酸酰胺可以为芥酸酰胺或油酸酰胺。

优选地，所述开口剂为二氧化硅或滑石粉；

5 优选地，所述成核剂选自超支化聚酰胺、低密度聚乙烯或乙烯-甲基丙烯酸离聚物。

根据本发明的第二方面，本发明提供了上述生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 将衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物进行挤出反应制备共聚酯；

10 所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多种；

2) 将步骤 1) 得到的共聚酯进行挤出造粒，制得组合物；优选地，所述组合物为吹膜料；

3) 将所述组合物进行吹膜，得到所述生物降解薄膜。

20 本发明中，所述支化的脂肪芳香共聚酯由单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 在包含第二催化剂的催化剂体系的作用下反应得到。所述第二催化剂为 RE(R³)₃ 的化合物，其中 RE 为稀土金属元素，R³ 选自卤素、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮基和 R⁴COO-基团中的至少一种，R⁴ 为 C₁-C₃₀ 的烷基。优选地，RE 为镧、铈、镨、钕、钷、铽、镱、钇或铕；所述卤素为氯或溴，所述烷氧基为 C₃-C₆ 的烷氧基，所述芳氧基为包括至少一个苯环和/或萘环的芳氧基，R⁴ 为 C₁-C₂₀ 的烷基。进一步优选情况下，RE 选自镧、铈、镨、钕或铕，所述卤素为氯或溴，所述烷氧基中的烷基为异丙基、正丁基或异戊基，所述芳氧基中的芳基为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯基或 4-丁基苯基，R⁴ 为 C₃-C₁₈ 的烷

基。更优选的情况下，所述第二催化剂为乙酰丙酮镧、乙酰丙酮铈、异丙氧基铈、异丙氧基镧、异丙氧基钪、硬脂酸镧、硬脂酸铈、氯化镧、三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)镧以及它们的水合物中的一种或多种。

本发明中，所述催化剂体系还包含第一催化剂和/或第三催化剂。

5 所述第一催化剂选自 M 的氧化物、 $M(OR^1)_n$ 和 $M(OOCR^2)_m$ 中的一种或多种，其中 M 为钛、锆或铪，n 和 m 各自独立地为 M 的价态， R^1 为 C_1-C_{10} 的烷基， R^2 为 C_1-C_{20} 的烷基。优选地，所述第一催化剂选自烷氧基钛、醋酸锆、醋酸铪、铪的氧化物和钛的氧化物中的至少一种。进一步优选情况下，所述第一催化剂选自钛酸四丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$)、异丙氧基钛、
10 二氧化钛、三氧化二锆、醋酸锆和醋酸铪中的至少一种。

所述第三催化剂为至少一种有机锡化合物。优选地，所述第三催化剂选自二丁基氧化锡、氧化甲基苯基锡、四乙基锡、氧化六乙基锡、氧化六环己基二锡、氧化二(十二烷基)锡、三乙基羟基锡、三苯基羟基锡、乙酸三异丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二苯基锡、单丁基三氯化锡、三丁基氯化
15 锡、二丁基硫化锡、丁基羟基氧化锡、甲基锡酸、乙基锡酸和丁基锡酸中的至少一种。进一步优选情况下，所述第三催化剂为选自二丁基氧化锡、四乙基锡、三苯基羟基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二苯基锡、单丁基三氯化锡、三丁基氯化锡、二丁基硫化锡、丁基羟基氧化锡、甲基锡酸、乙基锡酸和丁基锡酸中的至少两种的混合物。在这种情况下，所述第三催化剂的每一个组分的含量可以为 10-90 摩尔%，优选为 30-70 摩尔%。
20

本发明中，所述催化剂的总用量与单体(a+c)的摩尔比为 1 : 1000-20000，第一催化剂：第二催化剂：第三催化剂的摩尔比为 0-20 : 0.1-10 : 0-1，优选为 0.1-20 : 0.1-10 : 1。

所述单体 a 可以选自对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸、甲
25 苯二甲酸、萘二甲酸，优选为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯；所述单体 b 可以选自乙二醇、1,3-丙二醇、1, 4-丁二醇，1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇，优选为 1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇；所述单体 c 可以选自丁二酸、丁二酸酐、1,

5-戊二酸、己二酸、1,10-癸二酸或其酯衍生物,优选选自丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、己二酸或己二酸二甲酯,特别优选选自1,4-丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、1,6-己二酸或1,6-己二酸二甲酯;所述单体d可以选自均苯四酸二酐、丙三醇、季戊四醇、丁二酸缩水甘油酯、己二酸缩水甘油酯、对苯二甲酸缩水甘油酯、乙二醇缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、环氧丙酸、缩水甘油、3-羟基苯酐、4-羟基苯酐、3-羟基甲基己内酯、带烷基基或烷基基的五元环六元环碳酸酯等,优选为均苯四酸二酐、丙三醇或季戊四醇。

为了得到更优性能的支化的脂肪芳香共聚酯,优选地,单体a、单体b、单体c和单体d的用量为:(a+c):b的摩尔比为1:0.8-3,(a+c):d的摩尔比为100-2000:1,a:c的摩尔比为0:100-95:5,优选为0:100-60:40,其中a+c是指单体a与单体c的总量。

在本发明中,如下制备支化的脂肪芳香共聚酯:在催化剂体系的作用下,将单体a、单体b、单体c和单体d混合进行酯化或酯交换反应,或者将单体a与单体b的酯化或酯交换产物和单体c与单体d的酯化或酯交换产物混合,进行共缩聚反应。

本发明中,酯化或酯交换反应和缩聚反应的条件可根据现有技术进行常规选择。如酯化、酯交换反应温度可以为150-230℃,优选为150-220℃,常压或微负压下反应2-4小时;缩聚反应条件包括:温度为230-270℃,优选为235-260℃,更优选为250-270℃,压力为20-1000Pa,时间为2-6小时,优选为2-3小时。

优选地,所述支化的脂肪芳香共聚酯在190℃、2.16kg负荷下的熔融指数为2-100g/10min,优选为5-100g/10min。

优选地,步骤1)中的挤出温度为挤出机各区从低到高130-190℃,优选挤出温度为150-180℃,更优选挤出温度为160-180℃。

优选地,步骤1)制得的所述共聚酯在190℃、2.16kg负荷下的熔融指数为0.1-10g/10min。

本发明中，在步骤 2) 中还将所述共聚酯与添加剂混合，所述添加剂包括抗氧剂、爽滑剂、开口剂和成核剂。所述添加剂还可以包括抗紫外剂、阻水剂等。

本发明中，所述抗氧剂、爽滑剂、开口剂和成核剂均可以采用本领域的
5 常规用量。以所述共聚酯的重量为 100 份计，所述抗氧剂的重量为 0.05-5 份，所述爽滑剂的重量为 0.05-5 份，所述开口剂的重量为 0.05-5 份，所述成核剂的重量为 0.1-20 份。优选地，以所述共聚酯的重量为 100 份计，所述抗氧剂的重量为 0.05-2 份，所述爽滑剂的重量为 0.05-2 份，所述开口剂的重量为 0.05-2 份，所述成核剂的重量为 0.5-5 份。

10 根据本发明，所述抗氧剂可采用本领域常规使用的任何抗氧剂。优选地，所述抗氧剂为按质量比 1:1 混配的受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂；其中，所述受阻酚类抗氧剂可选自抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 245 或抗氧剂 246；所述亚磷酸酯类抗氧剂可选自磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或抗氧剂 168。

15 本发明中，所述爽滑剂可以为硬脂酸盐或有机羧酸酰胺，其中，所述硬脂酸盐可以为硬脂酸钙等，所述有机羧酸酰胺可以为芥酸酰胺或油酸酰胺。

优选地，所述开口剂为二氧化硅或滑石粉；

优选地，所述成核剂选自超支化聚酰胺、低密度聚乙烯或乙烯-甲基丙烯酸离聚物。

20 优选地，步骤 2) 中，挤出温度为 130-190℃，优选为 150-190℃，更优选为 160-180℃。

优选地，步骤 3) 中，吹胀比 3-8，吹膜温度为 150-180℃。

优选地，本发明提供了上述生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

25 1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 混合进行酯化或酯交换反应，或者将单体 a 与单体 b 的酯化或酯交换产物和单体 c 与单体 d 的酯化或酯交换产物混合，进行共缩聚反应；

所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸或官能度大于 2 的酸酐的中一种或多种；

5 2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物进行挤出反应制备共聚酯；

 3) 将步骤 2) 得到的共聚酯与抗氧化剂、爽滑剂、开口剂、成核剂混合进行挤出造粒，制得吹膜料；

 4) 将所述吹膜料进行吹膜，得到所述生物降解薄膜。

10 根据本发明的第三方面，本发明提供了一种共聚酯，其由衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物挤出反应制得，其中所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C₂-C₁₀ 的脂肪族二元醇或 C₃-C₁₀ 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C₄-C₂₀ 的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或
15 酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或碳酸酯中的一种或多种。所述共聚酯的特征如上文第一方面中针对生物降解薄膜中的共聚酯所述。

 本发明的生物降解薄膜是一种高强度超薄生物降解薄膜，其具有以下性能中的一种或多种：
20

 a) 厚度为 4-50μm；

 b) 密度为 1.20-1.26g/cm³；

 c) 雾度为 40%-90%；

 d) 表面雾度为 39%-89%；

25 e) 内部雾度为 1%-50%；

 f) 透光率为 80%-95%；

 g) 透水率为 100-3000 g/m²/day；

- h) 落镖冲击为 20-600N;
i) 屈服点为 4%-60%;
j) 拉伸负荷为 1-50N;
k) 屈服拉伸强度为 4-25MPa;
5 l) 断裂拉伸强度为 6-200MPa;
m) 断裂伸长率为 20%-2000%; 和
n) 直角撕裂负荷为 0.04-10N。

本发明中未加以限定的参数均属于本领域的常规技术手段。

下面结合实施例, 进一步说明本发明。但不受这些实施例的限制。

10

在以下实施例和对比例中有关数据的测试方法如下:

凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定聚合物分子量及分子量分布, 以四氢呋喃 (THF) 为溶剂, 在 Waters-208 (带 Waters 2410 RI 检测器, 1.5mL/min 流速, 30°C) 仪器上测量, 分子量以苯乙烯标样校准。

15

示差扫描量热 (DSC) 法测定聚合物的结晶温度 (T_c)、熔融温度 (T_m) 和玻璃化转变温度 (T_g), 在 Perkin Elmer Pyris 1 测定仪上, 每个样品从 -100°C 加热到 250°C, 经过两次加热扫描和一次冷却扫描, 加热速率为 20°C/min, T_m 和 T_g 选自第二次加热扫描, T_c 选自冷却扫描。

20

熔融指数 (MI) 的测定: 采用美国科学仪器制造公司 CS-127 型熔融指数仪测定聚合物的熔体流动速率, 在 190°C、2.16kg 负荷下, 采用 ISO1133-2005 《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》标准进行测定。

密度测试方法采用 GB/T 4472-2011。

25

透光率、总雾度、内部雾度均采用上海申光仪器仪表有限公司的 WGT-S 型透光率/雾度测定仪按 GB/T 2410-2008 标准测定, 表面雾度等于总雾度减去内部雾度。

透水率采用 MOCON 公司 Permatran-W 3/34 型号水蒸气透过率测试仪按照 GB/T 26253-2010 标准测定。

落镖冲击强度采用 Noselabats 公司的落镖冲击仪参照 ASTM D1709 标准测定。

屈服点、拉伸负荷、屈服拉伸强度、断裂拉伸强度、断裂伸长率采用岛津公司 AGS-X 型拉伸仪按 GBT13022-1991 标准测试。

- 5 直角撕裂负荷使用岛津公司 AGS-X 型拉伸仪按照 QB/T1130-1991 标准测定。

氙灯老化试验采用 X-65 型号氙灯气候老化箱，所用灯源：340nm UV-A，周期：4 小时， 0.80W/m^2 ， 55°C ；2 小时，黑暗凝露， 45°C 。按 GB/T16422.2-2014 标准测试，测试总时长 208 小时。

- 10 在以下实施例和对比例中所用的化学品来源如表 a 所示。

表 a

化学品名称	来源
对苯二甲酸	上海海曲化工有限公司
对苯二甲酸二甲酯	北京兴津化工厂
1, 4-丁二醇	天津光复精细化工研究所
1, 3-丙二醇	国药集团化学试剂有限公司
丁二酸	安徽三信化工有限公司
丁二酸二甲酯	北京化学试剂公司
己二酸	国药集团化学试剂有限公司
丙三醇	北京伊诺凯科技有限公司
均苯四酸二酐	国药集团化学试剂有限公司
季戊四醇	国药集团化学试剂有限公司
钛酸四丁酯	北京化学试剂公司
硬脂酸镧	自制*
二丁基氧化锡	北京化工三厂
三苯基羟基锡	北京化学试剂公司

过氧化二苯甲酰	国药集团化学试剂有限公司
过氧化月桂酰	国药集团化学试剂有限公司
抗氧剂 1010	北京百灵威科技有限公司
抗氧剂 168	北京百灵威科技有限公司
抗氧剂 246	北京百灵威科技有限公司
磷酸三苯酯	北京百灵威科技有限公司
爽滑剂芥酸酰胺	北京百灵威科技有限公司
爽滑剂硬脂酸钙	北京百灵威科技有限公司
开口剂白炭黑	国药集团化学试剂有限公司
开口剂滑石粉	国药集团化学试剂有限公司
成核剂杜邦 Surlyn8920	杜邦公司

*硬脂酸镧参考中国专利申请号 ZL200510135517.2 制备。具体地，如其中的实施例 A5 所述，用烧杯称取计算量的 Ln_2O_3 ，加入适量蒸馏水，后再加过量的 HCl ，加热使溶解呈透明溶液 s3；用另一烧杯称取过量的硬脂酸，加入适量的无水乙醇以加热成透明溶液 s4；取一 100ml 的圆底烧瓶，将 s4、s3 溶液先后加入烧瓶中，再加 10mg 相转移催化剂四丁基溴化铵，加入磁子。烧瓶上方接冷凝水管，以氮气包保护。油浴小于 100℃加热，磁搅拌 5hr 左右。取下烧瓶，分液漏斗分取下层清液，将清液蒸干即可。

实施例 1-8 用于说明本发明的生物降解薄膜及其制备方法。

10

实施例 1

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

15

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 在反应釜中混合进行反应（在 150-230℃进行酯化反应，并于 230-260℃进行缩聚），

制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 23g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸镧、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，
5 在德国科倍隆 zsk25 双螺杆挤出机各段温度 130-150-170℃ 下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 2.2g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入德国科倍隆 zsk25 双螺杆挤出机于各段温度 130-150-170℃ 进行熔
10 融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在德国科林 ep30 吹膜机上进行吹膜，吹膜温度 150-190℃，吹胀比 5-8，得到厚度 10μm 的薄膜。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

15

实施例 2

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,3-丙二醇 570.8g (7.5mol)、单体 c 丁二酸二甲酯 438.4g (3mol) 和单体 d 均苯四酸二酐 1g (0.0046mol) 混合进行反应，
20 制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 15g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸镧、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，
25 在挤出机 170℃ 下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 1.8g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽

滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

5 将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

实施例 3

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

10 1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸二甲酯 679.6g (3.5mol)、单体 b 1,3-丙二醇 570.8g (7.5mol)、单体 c 己二酸 657.6g (4.5mol) 和单体 d 季戊四醇 0.7g (0.005mol) 混合进行反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 40g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸镧、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 2.8g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

25 将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

实施例 4

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 混合进行反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 40g/10min；催化剂含有 0.174g 的钛酸四丁酯、0.071g 的二丁基氧化锡、0.099g 的三苯基羟基锡和 0.22g 的硬脂酸镧；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化月桂酰 5g，在挤出机 180℃下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 2.6g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 180℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

实施例 5

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,3-丙二醇 570.8g (7.5mol)、单体 c 丁二酸二甲酯 438.4g (3mol) 和单体 d 均苯四酸二酐 1g (0.0046mol) 混合进行反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 80g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸镧、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 0.5g，

在挤出机 160℃下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 1.5g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 160℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

10

实施例 6

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 混合进行反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 25g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸镧、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 1.8g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 246 1.5g、磷酸三苯酯 1.5g、爽滑剂硬脂酸钙 1g、开口剂滑石粉 1g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 5g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化

性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

实施例 7

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

5 1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol) 与单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol) 进行酯化反应，单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 进行酯化反应，再将两种酯化产物混合进行共缩聚反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 42g/10min；催化剂含有
10 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸钨、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃ 下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 2.4g/10min；

15 3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃ 进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

20 将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

实施例 8

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，单体 a 对苯二甲酸
25 (PTA) 423.8g (2.55mol) 与单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol) 进行酯化反应，单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 进行酯化反应，再将两种酯化产物混合进行共缩聚反应，制得的支化的脂肪

芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 80g/10min；催化剂为 0.62g 的硬脂酸镧；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 3.6g，在挤出机 170℃下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 3.2g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

对比例 1

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 混合进行反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 20g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.31g 的硬脂酸镧、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 得到的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

3) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -3) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

对比例 2

5 一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、和单体 c 丁二酸(SA)330g(2.79mol)混合进行反应，制得的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 30g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、
10 0.31g 的硬脂酸钨、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 5g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g
15 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化
20 性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

对比例 3

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol) 进行酯化反应，单体 c 丁二酸(SA)330g(2.79mol)和单体 d 丙三醇 1g(0.01mol) 进行反应，制得支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数

25

为 100g/10min；催化剂为 0.45g 的钛酸四丁酯；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃ 下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 5g/10min；

5 3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃ 进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

10 将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

对比例 4

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

15 1) 制备脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、和单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 混合进行反应，制得的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 60g/10min；催化剂为 0.62g 的硬脂酸镉；

20 2) 将步骤 1) 制得的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃ 下进行挤出反应制备共聚酯，制得的共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 5g/10min；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃ 进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

25 4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化

性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

对比例 5

一种生物降解薄膜的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

5 1) 制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂的作用下，将单体 a 对苯二甲酸 (PTA) 423.8g (2.55mol)、单体 b 1,4-丁二醇 (BDO) 650g (7.21mol)、
单体 c 丁二酸 (SA) 330g (2.79mol) 和单体 d 丙三醇 1g (0.01mol) 混合进行反应，制得的支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 20g/10min；催化剂含有 0.245g 的钛酸四丁酯、0.1g 的二丁基氧化锡、0.14g
10 的三苯基羟基锡；

2) 将步骤 1) 制得的支化的脂肪芳香共聚酯 500g 与过氧化二苯甲酰 2.5g，在挤出机 170℃ 下进行挤出反应制备共聚酯；

3) 将步骤 2) 得到的共聚酯 500g 与抗氧剂 1010 1g、抗氧剂 168 1g、爽滑剂芥酸酰胺 2.25g、开口剂白炭黑 2.25g、成核剂杜邦 Surlyn8920 树脂 10g
15 混合，加入双螺杆挤出机于 170℃ 进行熔融挤出造粒，制得吹膜料；

4) 将所述吹膜料在吹膜机上进行吹膜，得到厚度 10μm 的薄膜。

以上步骤 1) -4) 中的条件和设备参考实施例 1 中相应步骤。

将制得的薄膜进行性能测试，其光学性能、热学性能、阻隔性能和老化性能测试结果如表 1，其力学性能如表 2 所示。

20

表 1

	密度 /g.cm ⁻³	雾度/%	表面雾度/%	内部雾度/%	透光率/%	熔点/℃	玻璃化转变温度/℃	透水率 /g.m ⁻² .d ⁻¹ , 8℃,90%RH	208 小时氙灯照射标称应变保留率 (%)
实施例 1	1.25	40	37	2.8	89	128	-15.0	480	75
实施例 2	1.25	38	35	2.9	92	127	-14.2	560	67
实施例 3	1.24	41	38	2.7	88	115	-29.6	980	84
实施例 4	1.25	39	35	3.6	87	125	-15.2	640	91

实施例 5	1.24	42	39	3.1	89	126	-13.8	570	87
实施例 6	1.25	39	37	2.3	91	129	-13.6	510	95
实施例 7	1.24	37	35	2.2	88	128	-14.5	680	98
实施例 8	1.25	38	36	2.3	89	130	-15.6	530	96
对比例 1	1.24	45	40	5.4	80	128	-15.2	780	63
对比例 2	1.25	51	45	5.8	82	125	-14.6	890	62
对比例 3	1.25	48	44	4.9	88	127	-14.5	850	58
对比例 4	1.24	47	43	4.5	85	129	-14.6	800	65
对比例 5	1.25	46	42	5.2	83	126	-14.6	980	54

表 2

		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5
落镖冲击/g (ASTM method A)		22	23	21	22	25	24	20	19	18	17	16	19	16
屈服点 /%	MD	21.4	22.3	19.8	22.5	24.8	21.3	20.1	19.5	15	12	13	18	12
	TD	17.9	19.2	16.3	20.1	22.3	16.9	16.8	16.5	11	9	10	15	10
拉伸负 荷/N (10 mm)	MD	3.1	3.5	2.9	3.3	3.8	3.2	3.0	3.1	2.3	1.8	2.8	3.0	1.5
	TD	2.8	3.2	2.7	3.1	3.5	2.9	2.7	2.8	1.9	1.5	2.3	2.8	1.3
屈服拉 伸强度 /MPa	MD	14	15	13	14	18	13	13	12	8	7	8	9	6
	TD	10	12	11	11	15	10	10	10	5	5	6	8	4
断裂拉 伸强度 /MPa	MD	24	26	21	25	30	22	23	21	15	13	12	16	10
	TD	22	24	19	23	25	19	21	20	13	10	10	14	8
断裂伸 长率/%	MD	240	300	350	250	320	190	200	190	150	100	120	160	110
	TD	420	450	480	380	480	300	290	250	180	120	140	170	100
直角撕 裂负荷 /N	MD	1.1	1.3	1.2	1.5	1.5	1.0	1.2	1.1	0.8	0.6	0.7	0.9	0.8
	TD	1.7	2.0	1.8	2.1	1.9	1.5	1.5	1.3	0.9	0.8	0.8	1.0	0.6

由表 1 和表 2 的数据可知,与不包含扩链增粘步骤的对比例 1 和仅采用三种单体制备的脂肪芳香共聚酯的对比例 2 相比,本发明实施例 1-7 制得的薄膜的光学性能均优于对比例 1 和对比例 2,热学性能与对比例 1 和

2 基本相当，阻隔性能和老化性能基本优于对比例 1 和 2，各项力学性能均优于对比例 1 和对比例 2。另外，与仅采用第一催化剂制备的脂肪芳香共聚酯的对比例 3 和仅采用三种单体制备的脂肪芳香共聚酯的对比例 4 相比，本发明实施例 8 制得的薄膜光学性能优于对比例 3 和对比例 4，热学性能与对比例 3 和对比例 4 基本相当，阻隔性能和老化性能优于对比例 3 和对比例 4，各项力学性能基本优于对比例 3 和对比例 4。此外，与仅采用第一催化剂和第三催化剂制备的脂肪芳香共聚酯的对比例 5 相比，本发明实施例 1-8 制得的薄膜光学性能优于对比例 5，热学性能与对比例 5 基本相当，阻隔性能、老化性能和各项力学性能优于对比例 5。

10

以上已经描述了本发明的各实施例，上述说明是示例性的，并非穷尽性的，并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下，对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

15