



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101165087 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200610149937.0

(22) 申请日 2006.10.17

(73) 专利权人 路德石油化工(北京)有限公司
地址 100000 北京市石景山区古城南路 27
号楼附楼

(72) 发明人 王明洋

(74) 专利代理机构 北京元中知识产权代理有限
责任公司 11223

代理人 王明霞

(51) Int. Cl.

C08L 3/04 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 平 9-111107 (A), 1997.04.28, 全文.

CN 1200750 A, 1998.12.02, 全文.

CN 1415651 A, 2003.05.07, 全文.

US 6211325 B1, 2001.04.03, 全文.

CN 1354196 A, 2002.06.19, 全文.

审查员 褚战星

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纳米复合生物降解塑料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米复合生物降解塑料及其制备方法,包括:聚乳酸 PLA200—600 重量分、改性淀粉 300—700 重量分、纳米蒙脱土:200—400 重量分,所述的改性淀粉为经聚乙二醇、甘油和改性得到预糊化改性淀粉,其用量为:淀粉 100 重量分、聚乙二醇 0.1—10 重量分、甘油 0.1—10 重量分,该纳米复合生物降解塑料中还包括增塑剂 25—55 重量分,或者还进一步分散剂 10—70 重量分。采用本发明的组成及方法,能生产出高性能的纳米生物复合降解塑料母料,并且采用吹塑成型工艺制备高质量的农用膜、包装膜,其性能指标经国家合成树脂质量中心检测达到国家标准。其力学性能和物理性能均达到国家标准,生物降解效果显著。

1. 一种纳米复合生物降解塑料,包括:
聚乳酸 200-600 重量份
改性淀粉 300-700 重量份
纳米蒙脱土 :200---400 重量份
所述的改性淀粉为经聚乙二醇、甘油改性得到预糊化改性淀粉,其用量为:
淀粉 100 重量份
聚乙二醇 0.1-10 重量份
甘油 0.1-10 重量份,
所述的聚乳酸为 L, D- 或 LD 乳酸单元的一种聚合物,分子量为 60000-400000。
2. 根据权利要求 1 所述的纳米复合生物降解塑料,还包括增塑剂 25-55 重量份。
3. 根据权利要求 1 所述的纳米复合生物降解塑料,还包括进一步分散剂 10-70 重量份。
4. 根据权利要求 1 所述的纳米复合生物降解塑料,其特征在于,所述的分子量为 90000-300000。
5. 根据权利要求 1 或 4 所述的纳米复合生物降解塑料,其特征在于,所述的分子量为 100000-200000。
6. 根据权利要求 2 所述的纳米复合生物降解塑料,其中增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、癸二酸二辛酯、氯化石蜡之一。
7. 根据权利要求 1 所述的纳米复合生物降解塑料,其中聚乙二醇分子量为 800-1600。
8. 根据权利要求 3 所述的纳米复合生物降解塑料,其中的分散剂为钛酸酯、硬脂酸、低分子蜡、油酸、1,2- 亚乙基双硬脂酰胺、聚丙烯酸钠之一。
9. 权利要求 1-8 任何一项所述纳米复合生物降解塑料的制备方法,包括如下步骤:
 - (1) 将淀粉与聚乙二醇、甘油混合后挤出、干燥得到预糊化改性淀粉;
 - (2) 用能够润湿纳米蒙脱土量的水将纳米蒙脱土分散,加入预糊化改性淀粉、聚乳酸后高速搅拌混合、干燥;
 - (3) 将步骤 2 的混合物采用单螺杆挤出机挤出、造粒。
10. 根据权利要求 9 所述纳米复合生物降解塑料的制备方法,其特征在于,步骤 (3) 是将步骤 (2) 的混合物用单螺杆机挤出后,直接采用吹塑成型工艺成膜,所述膜的折径 20-150 厘米。
11. 根据权利要求 9 所述纳米复合生物降解塑料的制备方法,其中步骤 (1) 中改性淀粉的挤出温度为 100-120℃,步骤 (3) 的挤出温度为 120-170℃。

纳米复合生物降解塑料及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及纳米复合生物降解塑料及其制备方法，特别是含有聚乳酸和改型淀粉的纳米复合生物塑料及其制备方法。

背景技术：

[0002] 随着农用地膜的广泛应用，棉花、烟草、农作物产量明显提高。但由于不可降解塑料残留在农田里，使土壤板结造成了新的“白色污染”。另外，生活购物领域的塑料废弃物数量也逐年上升，已造成了“塑料垃圾”的灾害，造成环境污染影响了生态平衡；同时，以石油为原料的塑料工业，由于石油资源逐渐减少且不能再生，原料日益短缺，国际石油产品一路攀升，使塑料工业的发展受到一定限制。

[0003] 从九十年代世界塑料产量近 2 亿吨，塑料废弃物造成的公害已引起了世界各国的广泛关注，世界各国纷纷采取措施予以解决。而降解塑料则是解决塑料废弃物对环境污染和塑料原料短缺的有效途径，它是今后塑料发展的方向，其市场前景非常广阔。但目前世界上只有少数几个发达国家拥有这一生产技术，并垄断着数十亿美元的国际市场。

[0004] 可降解塑料按其降解机理主要分为光降解塑料、生物降解塑料和光 / 生物双降解塑料。光降解主要是在烯烃聚合物主链上引入光敏基团，或者在聚合物中添加有光敏作用的化学助剂。对聚乙烯的研究表明，当聚乙烯大分子降解成分子量低于 500 的低聚物后，可被土壤中的微生物吸收降解，具有较好的环境安全性，但添加型的降解塑料在自然环境中并不能全部降解，同时使用性能上也不能满足要求；而在烯烃聚合物主链上引入光敏基团使生产工艺复杂、成本大大提高。

[0005] 生物降解塑料是指在自然环境下通过微生物的生命活动能很快降解的高分子材料。按其降解特性可分为完全生物降解塑料和生物破坏性塑料。据预测，2007 年前全球新投产的生物降解聚合物产能将达 22.5~30 万吨，目前国外的降解产品主要是完全生物降解塑料，这将是今后中长期的产业发展方向。

[0006] 兼具光、生物双降解功能的光 / 生物降解塑料是目前主要的开发方向之一。其制备方法是在通用高分子材料（如 PE）中添加光敏剂、自动氧化剂、抗氧剂和作为微生物培养基的生物降解助剂等。光 / 生物降解塑料可分为淀粉型和非淀粉型两种，目前采用淀粉作为生物降解助剂的技术比较普遍。但是由于该技术主要采用光敏剂母料和由淀粉母料混配的复合材料，完全降解性能效果不够理想，为此尚处研发阶段。

[0007] 生物降解塑料的主要原料为可再生性资源，永不枯竭，主要原料如淀粉仅为石油塑料原料成本的 1/6。因此，生物降解塑料已引起人们的极大关注。目前世界发达国家对农业、包装和其它领域内使用的生物降解塑料进行了广泛的研究，并已完成了一系列的工业化和商业化。

[0008] 目前我国生物分解塑料主要集中在植物纤维如秸秆纤维模塑制品、淀粉模塑制品，能规模化生产的品种主要为 PHBV、PPC、PVA、PEG、PHA。典型产品有天津丹海公司的淀粉基生物降解产品，用于制得的薄膜中，改性淀粉等可生物降解成分含量达 51% 以上，其中育

苗钵和注塑制品的淀粉含量可达 60%~80%。

[0009] 因为淀粉属高分子化合物,可完全降解,也可单独成膜,但质脆,而且遇水溶化。为了达到淀粉塑料的强度、韧度,开始研制出一种新的降解塑料,即利用变性淀粉添加聚烯烃类物资,如添加聚乙烯、聚丙烯、EVA、EAA 等,以达到塑料的使用性能。由于内含聚烯烃物资,不能完全降解,加上机械设备原因,生产技术的问题,价格高于原石油化工塑料,目前的发展前景并不乐观。

[0010] 聚乳酸为为一种生物降解性高分子材料,能够经过几级水解然后再通过微生物降解而转变为在土壤中无害的分解产物或水。近来由聚乳酸制得的薄膜、片材和瓶子的研究正在进行当中。与其他可降解的合成聚合物不同,PLA 表现有较好的机械特性,因此目前多被选用作一次性和生物可降解塑料的替代物。但是,其普遍存在的问题是当牵伸时,聚乳酸的伸长度只有 3-8%,且聚乳酸性为脆性材料,制成薄膜时,如果不经取向性能难以满足需要,PLA 的生产成本相对较高、而且与废物堆积速度相比这种聚合物的降解速率仍显较慢。另外,在较高温度下(大于 60' (2)PLA 易于变软(弹性约降低 85%),从而限制了它的应用。

[0011] 为了降低成本、改善性能,人们进行了各种尝试,主要是在聚乳酸中加入淀粉和/或其他聚合物,或者采用乳酸与其他高分子单体共聚。例如:日本专利 JP9-111107 公开了采用聚乳酸与脂肪族聚酯进行共混以提高其耐冲击性。中国专利申请 200510049546 公开了一种 PLA 环保全降解塑料及其生产方法,是以玉米淀粉、乳酸为主要原料,加入环氧大豆油,PVA 进行高速高温混合制成聚乳酸,添加增塑剂、滑润剂、紫外线吸收剂、荧光增白剂制成聚乳酸塑料,美国专利 6,211,325 号公开了一种使用聚乳酸与淀粉连接或共聚材料生产高强度塑料的方法,该方法中,需要加入将聚乳酸与淀粉相连接或共聚的异氰酸酯。中国专利申请 03135999.X 公开了一种基本上由聚乳酸或乳酸的共聚物与淀粉组成的生物可降解聚合物的方法,所说的方法包括首先按淀粉:聚乳酸重量比约为 30:70 的比例向预加热的聚乳酸中加入淀粉粉末,然后在偶联基团的存在下加热并机械糅合所得到的混合物,所述的偶联基团是由二苯基亚甲基二异氰酸酯提供的。

[0012] 上述含有聚乳酸的生物降解塑料仍然存在生产工艺复杂、投资大、不易操作,偶联剂有毒等问题。

发明内容:

[0013] 为此,本发明的目的在于提供一种纳米复合生物降解塑料,该降解塑料的主要成份为聚乳酸、变性淀粉和无机纳米材料,生产成本低、产品具有良好的成膜性、机械强度和生物降解性。

[0014] 本发明的另一目的在于提供上述纳米复合生物降解塑料的制备方法,该方法仅需简单的混合、挤出,即可以生产出纳米复合生物降解塑料,并进一步采用现有技术的工艺得到符合国家标准的薄膜等产品。

[0015] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案为:一种纳米复合生物降解塑料,包括:

[0016] 聚乳酸 PLA200—600 重量分

[0017] 改性淀粉 300—700 重量分

[0018] 纳米蒙脱土 :200---400 重量分

[0019] 所述的改性淀粉为经聚乙二醇、甘油和改性得到预糊化改性淀粉,其用量为:

[0020] 淀粉 100 重量分

[0021] 聚乙二醇 0.1-10 重量分

[0022] 甘油 0.1-10 重量分

[0023] 本发明的纳米复合生物降解塑料还包括增塑剂 25—55 重量分。

[0024] 进一步,本发明的纳米复合生物降解塑料还包括相容剂和 / 或分散剂 10—70 重量分。所述分散剂包括但不限于钛酸酯做偶联剂、硬脂酸、低分子蜡、油酸、1,2-亚乙基双硬脂酰胺、低分子量聚合物如:聚丙烯酸钠等。

[0025] 本发明所述的聚乳酸 (PLA) 为在本发明中所使用的聚乳酸家族聚合物是主要成分为 L, D- 或 LD 乳酸单元的一种聚合物,而且也可能包含作为少量共聚成分的其他的羟基羧酸单元以及少量的扩链剂剩余物,其聚合方法为缩聚或开环聚合的方法。缩聚为直接脱水缩聚 L 乳酸, D- 乳酸或它们的混合物;开环聚合为交酯,也就是乳酸的环状二聚体在催化剂存在下聚合得到聚乳酸。

[0026] 本发明中聚乳酸的分子量为 60000-400000,优选的为 90000-300000,特别优选 100000-200000。在该分子量范围内,能够得到良好的物理及加工性能,如机械性能和耐热性成膜性。

[0027] 本发明所述的增塑剂为现有技术中通常采用的增塑剂,包括单不限于邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二辛酯,环氧大豆油,磷酸三甲苯酯,磷酸三苯酯,癸二酸二辛酯,氯化石蜡等。

[0028] 本发明的聚乙二醇分子量优选 800-1600。

[0029] 本发明所述的分散剂为促进纳米蒙脱土均匀分散并不再凝聚的任何现有技术中的分散剂,也叫界面改性剂、相容剂或偶联剂等,该类改性剂能够降低纳米粒子的表面能态、消除纳米粒子的表面电荷、提高纳米粒子与有机相的亲合力、减弱纳米粒子的表面极性,包括:低分子量聚合物如:聚丙烯酸钠等,也可以是硬脂酸、低分子蜡这些改性剂,其能改善体系各组分的相容性,促进塑化,降低熔体粘度,改善加工流动性,提高生产效率。

[0030] 本发明的纳米复合生物降解塑料的制备方法包括如下步骤:

[0031] (4) 将淀粉与聚乙二醇、甘油混合后挤出、干燥得到预糊化改性淀粉;

[0032] (5) 用能够润湿纳米蒙脱土量的水将纳米蒙脱土分散,加入淀粉、PLA 后高速搅拌混合、干燥;

[0033] (6) 将步骤 2 的混合物采用单螺杆挤出机挤出、造粒。

[0034] 本发明的方法中还进一步包括采用吹塑成型工艺成膜。所述膜的折径 20-150 厘米。

[0035] 步骤 1 的改性淀粉的挤出温度为 100—120℃,步骤 2 的挤出温度为 120-170℃。

[0036] 本发明的纳米复合生物降解塑料采用可生物降解的聚乳酸 PLA 为原料,将淀粉改性,得到预糊化淀粉,由于改性剂中加入含有羟基的聚合物和醇类,形成醚键,有利于与聚乳酸 PLA 的相容,因此,本发明的纳米复合生物降解塑料中含有大量的改性淀粉,蒙脱土具有独特的层状一维纳米结构特性,形态特性,层间具有可设计的反应性,超大的比表面积径 / 厚比。从而赋予聚合物 / 蒙脱石复合材料以一些优异的机械性能,热性能,功能性能和其

他的物理性能。聚合物 / 蒙脱石纳米复合材料, 机械性能明显提高, 例如拉伸强度, 弯曲强度提高 20-50%, 模量提高 1-2 倍; 摩擦系数, 耐磨性提高 1 倍。在淀粉、聚乙烯中加入纳米蒙脱土, 可以使其较淀粉 --- 聚乙烯符合塑料热变形温度提高, 热膨胀系数减少约 40%, 材料的吸湿速度降低 50%, 尺寸稳定性提高提高 2-5 倍; 水蒸气、O₂、CO₂ 紫外光透过率降低到 1/2 至 1/5; 热释放速度明显延缓, 阻燃性显著提高, 熔融流动性增加, 成型收缩率降低, 加工性能改善; 复合材料的比重与单一聚合物相近, 比常规无机填料改性的聚合物比重降低 20-30%。材料的透光性也有不同程度的提高。采用本发明的组成及方法, 能生产出高性能的纳米生物复合降解塑料母料, 并且采用吹塑成型工艺制备高质量的农用膜、包装膜, 其性能指标经国家合成树脂质量中心检测达到国家标准。该生产技术属国内首创, 母料淀粉添加量 (30% -70%) 达到了国际先进水平。制备出淀粉含量高的高性能生物降解塑料母粒, 并用现行的吹塑成型工艺制备出折径 20-150 厘米淀粉树脂量高的农用膜、食品包装膜和工业用膜, 其力学性能和物理性能均达到国家标准, 生物降解效果显著。

[0037] 下面结合附图和具体实施方式详细描述本发明。

附图说明:

[0038] 图 1, 本发明的工艺流程图

具体实施方式:

[0039] 实施例 1

[0040] 将 1000g 淀粉, 1g 聚乙二醇, 5g 甘油, 混合后, 经单螺杆挤出机在 120°C 挤出, 干燥, 得到预糊化改性淀粉。

[0041] 将 200g 纳米蒙脱土用能够将其润湿量的水分散, 加入预糊化改性淀粉淀粉 700g、PLA600g 后高速搅拌混合 30 分钟、干燥后, 用单螺杆挤出机在 130-140-160°C 下挤出、造粒。

[0042] 也可以经从单螺杆挤出机挤出后直接采用吹塑成型工艺成膜。所述膜的折径 50 厘米。

[0043] 实施例 2

[0044] 将 1000g 淀粉, 10g 聚乙二醇, 0.1g 甘油混合后, 经单螺杆挤出机在 110°C 挤出, 干燥, 得到预糊化改性淀粉。

[0045] 将 400g 纳米蒙脱土用能够将其润湿量的水分散 (约 60g 水), 加入预糊化改性淀粉淀粉 300g、PLA400g, 增塑剂 25g 后高速搅拌混合 40 分钟、干燥后, 用单螺杆挤出机 140°C 下挤出, 采用吹塑成型工艺成膜。所述膜的折径 150 厘米。

[0046] 实施例 3

[0047] 将 1000g 淀粉, 5g 聚乙二醇, 3g 甘油混合后, 经单螺杆挤出机在 100°C 挤出, 干燥, 得到预糊化改性淀粉。

[0048] 将 300g 纳米蒙脱土用能够将其润湿量的水分散, 加入预糊化改性淀粉淀粉 500g、PLA500g, 增塑剂 55g 后高速搅拌混合 20 分钟、干燥后, 用单螺杆挤出机 130°C 下挤出, 造粒; 或者采用吹塑成型工艺成膜。所述膜的折径 100 厘米。

[0049] 实施例 4

[0050] 将 1000g 淀粉, 0.1g 聚乙二醇, 10g 甘油混合后, 经单螺杆挤出机在 100°C 挤出, 干

燥,得到预糊化改性淀粉。

[0051] 将 300g 纳米蒙脱土用能够将其润湿量的水分散,加入预糊化改性淀粉 600g、PLA500g,增塑剂 40g,分散剂低分子蜡 (FS—1) 30g 后高速搅拌混合 50 分钟、干燥后,用单螺杆挤出机 170℃ 下挤出,造粒;或者采用吹塑成型工艺成膜。所述膜的折径 100 厘米。

[0052] 实施例 5

[0053] 参照实施例 4 的方法,不同之处仅在于分散剂采用硬脂酸的用量为 70g。

[0054] 本发明纳米生物复合降解塑料膜的力学性能见表 1(标准:GB4455-2006 或)

[0055] 表 1

[0056]

项目	拉伸强度 (纵/横) (MPa)	断裂伸长率(纵/横) (%)	直角撕裂强度 (kN/m)
GB4455-2006	≥14(纵/横)	≥250 (纵/横)	≥60 (纵/横)
本 发 明	实施例 1	33.77 /31.99	238(纵)
	实施例 2	39.39/39.01	345
	实施例 3	36.29/37.11	259
	实施例 4	33.11/31.49	239
	实施例 5	36.21/35.47	298

[0057] 其他性能也满足 GB4455-2006 或 GB4455-1994 的规定。

[0058] 本发明降解薄膜的物理性能见表 2

[0059] 表 2

[0060]

项目	聚乙烯薄膜 (对照膜)	本发明			
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
透湿系数(25℃) g. m/cm ² pa. s	3.90 × 10 ⁻¹³	1.75 × 10 ⁻¹²	1.18 × 10 ⁻¹²	1.23 × 10 ⁻¹¹	1.25 × 10 ⁻¹²
透光率%	85.5	85.1	85.4	85.2	85.3
吸水率%	0.02	0.20	0.11	0.14	0.17

[0061] 从表 2 可以看出,室温条件下,本发明纳米生物复合降解塑料膜的吸水率与聚乙烯薄膜基本相同,但明显低于一般淀粉-聚乙烯薄膜。本发明纳米生物复合降解塑料膜加工过程中,为使淀粉、纳米材料与聚乙烯进行有效混合,除添加适量的相容剂外,还添加了增塑剂,以对淀粉进行适当的预糊化及增塑,在改善淀粉物理化学特性的同时提高其在聚乙烯中的分散均匀性,改性的淀粉团粒中含有较多的多羟基化合物,而它的存在将直接导致本发明的降解薄膜的吸水率明显高于通用聚乙烯薄膜,但同时,由于纳米蒙脱土的加入,

降低了吸水率。本发明的透湿系数也得到了改善。

[0062] 降解性能

[0063] 微生物生长实验方法参见柏柳清. 聚合物生物降解 ASTM 测试中的问题及其标准测试方法. 塑料 1995, 24(5):45-48。微生物生长实验表明, 实施例 1-5 的纳米复合生物降解塑料在 200 天内微生物生长达到 2 级。

[0064] 膜土埋生物降解实验: 称取烘干至恒重 (W_0) 的样品. 作上标记埋于地表之下约 10cm 处. 隔一段时间后取出. 洗净后干燥称重 (W_2), 计算失重率 (%) = $(W_0 - W_2) / W_0 \times 100$ 。

[0065] 本发明的纳米复合生物降解塑料膜土埋生物降解实验结果见表 3。

[0066]

实施例	土埋时间 (天)	原始重 (g)	最终重量	失重 (%)	微生物生长
实施例 1	40	10.25	9.33	8.96	2
	200	10.65	8.65	18.74	
实施例 2	40	10.55	9.88	6.27	2
	200	10.89	9.40	13.67	
实施例 3	40	10.49	9.73	7.02	2
	200	10.47	9.09	13.11	
实施例 4	40	10.19	9.38	7.92	2
	200	10.31	8.82	14.45	
实施例 5	40	10.75	9.94	7.55	2
	200	10.82	9.21	14.87	

[0067] 对照普通薄膜在上述条件下未降解

[0068] 从表 3 看出, 本发明的纳米复合生物降解塑料在 200 天内微生物生长达到 2 级, 200 天内失重率达到 13-19%, 表明该膜常温下具有很好的生物降解特性。

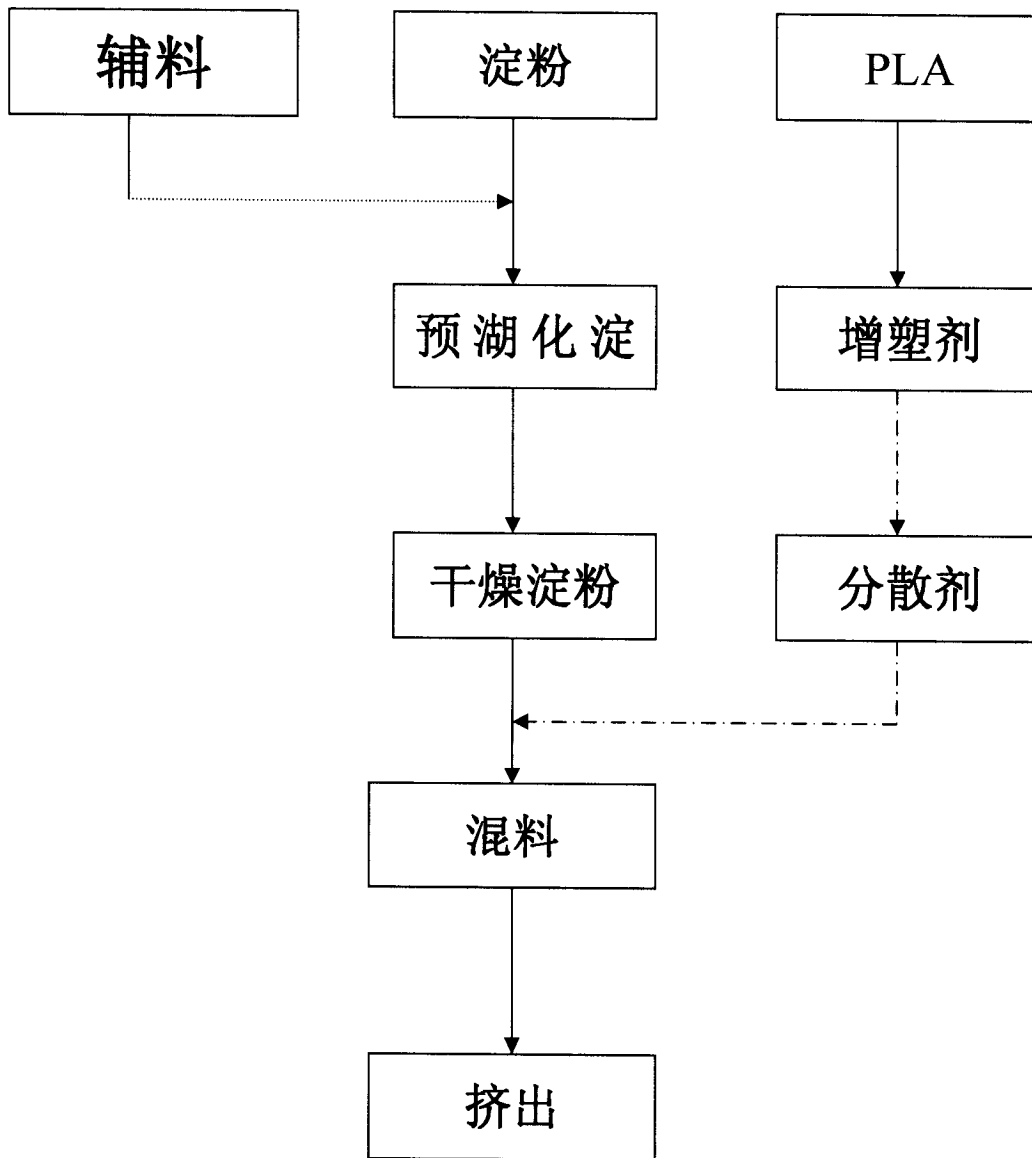


图 1