

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510007336.1

[51] Int. Cl.

C08L 3/02 (2006.01)

C08K 5/05 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100497458C

[22] 申请日 2005.2.6

[21] 申请号 200510007336.1

[73] 专利权人 北京金宝帝生物环保科技有限公司
地址 100080 北京市海淀区北四环西路9
号银谷大厦501室

[72] 发明人 丁春阳 郑亿华 张 宪

[56] 参考文献

CN1563161A 2005.1.12

CN1405230A 2003.3.26

审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司
代理人 钟守期

权利要求书3页 说明书6页

[54] 发明名称

一种可生物降解的淀粉基高分子组合物、由其制得的薄膜，及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种可代替用于制造塑料薄膜的传统高分子材料，尤其是适合作为包装材料的可生物降解淀粉基高分子组合物，以及该高分子组合物的制备方法。本发明还提供了一种由该高分子组合物制造的薄膜及其制造方法。

1. 一种适于制造塑料薄膜的可生物降解的淀粉基高分子组合物，包含淀粉、聚乙烯醇、增塑剂，其中各组分在所述组合物中所占的重量份数为：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉: | 10.0-20.0 |
| (b) 聚乙烯醇: | 5.0-13.3 |
| (c) 增塑剂: | 3.3-13.3 |

其中所述增塑剂为按 10.0-18.6:2.9-8.6:5.7-14.3 比例混合的多元醇、聚乙二醇和水的混合物，

该组合物在制备过程中使用单螺杆挤出机挤出，挤出温度为 110-160℃。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，所述各组分在所述组合物中所占的重量份数为：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉: | 10.0-14.0 |
| (b) 聚乙烯醇: | 5.3-10.0 |
| (c) 增塑剂: | 5.0-7.5。 |

3. 根据权利要求 1 的组合物，包含淀粉、聚乙烯醇、增塑剂，以及复配助剂，其中各组分在所述组合物中所占的重量份数为：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉: | 10.0-20.0 |
| (b) 聚乙烯醇: | 5.0-13.3 |
| (c) 增塑剂: | 3.3-13.3 |
| (d) 复配助剂: | 0.3-2.0, |

其中，所述复配助剂含有聚乙烯醇、乙烯/乙醇共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于，所述各组分在所述组合物中所占的重量份数为：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉: | 10.0-14.0 |
| (b) 聚乙烯醇: | 5.3-10.0 |
| (c) 增塑剂: | 5.0-7.5 |
| (d) 复配助剂: | 0.5-1.5。 |

5. 根据权利要求 1-4 之一的组合物, 其特征在于, 所述组合物的制备包括以下步骤:

- a. 在高搅机中按比例加入淀粉、聚乙烯醇, 升温搅拌;
- b. 缓慢加入所述增塑剂, 充分搅拌;
- c. 将所得物料通过温度设定在 110°C-160°C 范围内的单螺杆挤出机塑化熔融挤出。

6. 根据权利要求 1-4 之一的组合物, 其特征在于, 所述的淀粉为直链淀粉含量大于 20% 的天然淀粉, 化学改性淀粉, 或其混合物。

7. 根据权利要求 6 的组合物, 其特征在于, 所述直链淀粉含量大于 20% 的天然淀粉为玉米淀粉。

8. 根据权利要求 6 的组合物, 其特征在于, 所述化学改性淀粉为预糊化淀粉或氧化淀粉。

9. 根据权利要求 1-4 之一的组合物, 其特征在于, 所述的聚乙烯醇聚合度大于 1000。

10. 根据权利要求 1-4 之一的组合物, 其特征在于, 所述增塑剂中的多元醇选自乙二醇、丙二醇、丙三醇或山梨醇。

11. 根据权利要求 3 或 4 之一的组合物, 其特征在于, 所述复配助剂中各组分在复配助剂中所占的重量百分比为: 聚乙烯醇 20-30%、乙烯/乙烯醇共聚物 18-29%、乙烯/丙烯酸共聚物 17-28%、聚甲基丙烯酸甲酯 15-35%。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其特征在于, 所述复配助剂中各组分在复配助剂中所占的重量百分比为: 聚乙烯醇 23-28%、乙烯/乙烯醇共聚物 21-25%、乙烯/丙烯酸共聚物 21-26%、聚甲基丙烯酸甲酯 22-28%。

13. 权利要求 1-12 之一所述淀粉基高分子组合物的制备方法, 包括以下步骤:

- a. 在高搅机中按比例加入淀粉、聚乙烯醇, 升温搅拌;
- b. 缓慢加入所述增塑剂, 充分搅拌,
- c. 将所得物料通过温度设定在 110°C-160°C 范围内的单螺杆挤出机塑化熔融挤出, 制得所述淀粉基高分子组合物。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 所述步骤 a 中温度升至 40-80℃, 搅拌 3-5 分钟; 所述步骤 b 的搅拌时间为 5-15 分钟。

15. 一种由权利要求 1-12 之一所述淀粉基高分子组合物制得的塑料薄膜。

16. 权利要求 15 所述塑料薄膜的制造方法, 其特征在于, 使用传统的吹膜机组将权利要求 1-12 之一的高分子组合物吹塑成薄膜。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于, 所述吹塑过程的温度控制在 120℃-200℃ 之间, 停留时间为 4-8 分钟。

一种可生物降解的淀粉基高分子组合物、由其制得的薄膜，
及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种适用于可生物降解的淀粉基高分子组合物及其制备方法，以及由该高分子组合物制得的薄膜及该薄膜的制备方法。

背景技术

塑料的广泛应用，给人类带来了很大方便，同时也形成了公认的白色污染。自二十世纪六十年代以来，就有人致力于加速塑料降解的研究或努力寻找取代它的替代品，并在七十年代提出降解塑料这一概念。到目前，人们已开发出为数众多的由不同材料制成的降解薄膜。但是，制备这些可降解的薄膜制品的材料大多数是填充型塑料，其中含有较大比例的不可降解成分，不但未能解决白色污染，反而引起管理上的混乱。而真正可降解的薄膜，有的在其应用性能上存在缺陷，如耐水性不好，湿强度差。有的则投资巨大，成本昂贵，无法与市场接轨，致使降解薄膜难以大规模推广。

发明内容

本发明的目的就是要克服现有技术的上述不足，提供一种可代替用于制造塑料薄膜的传统高分子材料，尤其是适合作为包装材料的可生物降解淀粉基高分子组合物，以及该高分子组合物的制备方法。本发明还提供了一种由该高分子组合物制造的薄膜及其制造方法。本发明的淀粉基高分子组合物不但可以完全生物降解，而且由其制得的薄膜具有现有技术中不可降解的塑料薄膜的各种优良性能，如耐温性和耐候性，以及一定的耐水性能。本发明薄膜的成型加工采用传统的挤出法，投资小，生产能耗低，从而使产品成本低廉，易被市场接受。

本发明选用与淀粉具有较好相容性的可降解高分子材料聚乙烯醇与淀粉共混，同时添加了在其加工过程中能提高产品稳定性及成品力学性能的复配助剂。本发明组合物在高于淀粉玻璃化温度和熔点的温度下，经挤出机塑化挤出成型。在该加工过程中，淀粉粒的分子结构

中发生无序化，并与聚乙烯醇及各种助剂等形成互穿网络机构的均质聚合物，成为具有一定流变性及热稳定性的淀粉基高分子组合物。另外，本发明组合物可用传统的吹塑工艺吹塑成膜。

本发明的可生物降解的淀粉基高分子组合物包含淀粉、聚乙烯醇、增塑剂，其中各组分在所述组合物中的重量份数为：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉： | 10.0-20.0 |
| (b) 聚乙烯醇： | 5.0-13.3 |
| (c) 增塑剂： | 3.3-13.3 |

所述各组分在该组合物中的重量份数优选：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉： | 10.0-14.0 |
| (b) 聚乙烯醇： | 5.3-10.0 |
| (c) 增塑剂： | 5.0-7.5 |

需要时，本发明可生物降解的高分子组合物还可以含有复配助剂，其中各组分在该组合物中的重量份数为：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉： | 10.0-20.0 |
| (b) 聚乙烯醇： | 5.0-13.3 |
| (c) 增塑剂： | 3.3-13.3 |
| (d) 复配助剂： | 0.3-2.0 |

含有所述复配助剂的本发明可生物降解的高分子组合物中各组分在所述组合物中的重量份数优选：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 淀粉： | 10.0-14.0 |
| (b) 聚乙烯醇： | 5.3-10.0 |
| (c) 增塑剂： | 5.0-7.5 |
| (d) 复配助剂： | 0.5-1.5。 |

本发明所使用的淀粉为直链淀粉含量大于20%的淀粉，如玉米淀粉；化学改性淀粉，如预糊化淀粉、氧化淀粉；或其混合物。

本发明所使用的聚乙烯醇可根据使用本发明高分子组合物制得的薄膜功能的不同而选用不同的醇解度。例如，如果需要生产水溶性膜，可选用醇解度为88%的聚乙烯醇；如需生产不溶于水的薄膜，则可选用醇解度小于50%的聚乙烯醇。本发明所使用的聚乙烯醇的聚合度优选大于1000。

本发明所使用的增塑剂为按 10.0-18.6:2.9-8.6:5.7-14.3 比例

混合的多元醇、聚乙二醇和水的混合物。其中，所述多元醇优选乙二醇、丙二醇、丙三醇或山梨醇。

本发明优选使用分子量在 200-600 的聚乙二醇。本发明中的复配助剂是由聚乙烯醇 (PVA)、乙烯/乙烯醇共聚物 (EVOH)、乙烯/丙烯酸共聚物 (EAA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 制备而成，各组分在本发明所述复配助剂中所占的重量百分比为：PVA 20-30%、EVOH 18-29%、EAA 17-28%、PMMA 15-35%；优选 PVA 23-28%、EVOH 21-25%、EAA 21-26%、PMMA 22-28%。

本发明中复配助剂的制备方法如下：

(1) 将 PVA、EVOH、EAA、PMMA 按上述比例加至搅拌机中搅拌 5-10 分钟。

(2) 用双螺杆挤出机挤出，温度设定在 120-160℃ 之间，利用双螺杆强大的剪切力破坏 EVOH、EAA、PMMA 原有的分子结构，使其与聚乙烯醇和淀粉更好地相容。

本发明还提供了一种由上述淀粉基高分子组合物制得的可生物降解的塑料薄膜。该可生物降解薄膜的制备方法包括以下步骤：

- a. 在高搅机中按比例加入淀粉、聚乙烯醇，升温至 40℃-80℃，搅拌，优选搅拌 3-5 分钟；
- b. 缓慢加入增塑剂，充分搅拌，优选搅拌 5-15 分钟；
- c. 将所得物料通过温度设定在 110℃-160℃ 范围内的挤出机塑化熔融挤出，制得淀粉基高分子组合物混和料；
- d. 使用传统的吹膜机组将上述混和料吹塑成薄膜。由于本发明组合物含有较高含量的淀粉，在较高的温度下会发生急剧降解，因此加工时应采用较短的停留时间。例如，当加工温度在 120℃-200℃ 之间时，上述混和料的安全停留时间为 4-8 分钟。

本发明的优点为：

- 1、本发明组合物中淀粉含量高，成本低廉，适合大规模推广使用。
- 2、薄膜制品的机械强度和抗撕裂，耐穿孔等性能方面均达到同类聚乙烯薄膜的性能指数，能够满足作为各种包装材料的要求，同时，具有使用后短时间内完全生物降解性能。本发明制得的薄膜厚度在 0.04mm 时，测得的拉伸强度：纵向为 30.50MPa，横向为 26.93 MPa；断裂伸长率：纵向为 152%，横向为 175%；直角撕裂强度：纵向为

49.91N/mm，横向为 68.34N/mm。经“纤维素酶侵蚀试验方法”测定，具有完全生物降解性能。

3、设备投资小，生产工艺简单，尤其成膜可使用传统的吹膜设备，不仅大大地降低生产成本，而且对大规模生产极其有利。

除非另有说明，本发明所使用的百分比和比例均为重量比。

具体实施方式：

以下具体实施例用于对本发明的进一步解释，但这些实施例不应被理解为是对本发明的限制。

复配助剂的制备：

复配助剂 1：将 PVA、EVOH、EAA、PMMA 分别按 23.7%、24.8%、23.8%、27.7% 的比例加入搅拌机中搅拌 8 分钟，在 140℃ 用双螺杆挤出机将上述混合物挤出，即制得复配助剂 1。

复配助剂 2：将 PVA、EVOH、EAA、PMMA 分别按 27%、23%、24%、26% 的比例加入搅拌机中搅拌 7 分钟，在 155℃ 用双螺杆挤出机将上述混合物挤出，即制得复配助剂 2。

实施例 1：

将甘油 12 份、聚乙二醇 6 份及水 8 份加至容器中，搅拌至甘油和聚乙二醇完全溶解，制得增塑剂。将玉米淀粉 40 份和聚乙烯醇 30 份加至已升温至 60℃ 的搅拌机中，高速搅拌 3 分钟。然后低速搅拌，缓慢倒入制得的增塑剂，再高速搅拌 10 分钟，然后出料。把制得的混合物用单螺杆挤出机挤出并制粒。挤出机各区温度为 110℃、120℃、130℃、130℃、120℃（机头），螺杆转速 45 转/分钟。用常规吹膜机组可将本实施例制得的淀粉基高分子组合物吹塑成膜，螺杆温度为 160℃-200℃，筛网处温度为 140℃-170℃，机头温度 160℃-200℃，膜口温度 130℃-160℃。

经检测，本实施例所制得的膜厚度为 0.042mm 时，测得的拉伸强度：纵向为 31.77 MPa，横向为 183%；直角撕裂强度：纵向为 51.83N/mm，横向为 72.41N/mm。

实施例 2：

按照与实施例 1 相同的方法以及下述原料比例制得可降解的淀粉基高分子组合物：

玉米淀粉:	45 份
聚乙烯醇:	28 份
甘油:	12 份
聚乙二醇:	5 份
水:	10 份

经检测,本实施例所制得的膜厚度在 0.038mm 时,测得的拉伸强度:纵向为 30.70MPa,横向为 26.54MPa;断裂伸长率:纵向为 163%,横向为 175%;直角撕裂强度:纵向为 49.71N/mm,横向为 70.81N/mm。

实施例 3:

将甘油 9 份、聚乙二醇 6 份及水 6 份加至容器中,搅拌至甘油和聚乙二醇完全溶解,制得增塑剂。将玉米淀粉 48 份和聚乙烯醇 25 份加至已升温至 60℃的搅拌机中,高速搅拌 4 分钟。然后低速搅拌,缓慢倒入制得的增塑剂和复配助剂 2 份,再高速搅拌 10 分钟,然后出料。

经检测,本实施例所制得的膜厚度在 0.042mm 时,测得的拉伸强度:纵向为 31.61MPa,横向为 28.29 MPa;断裂伸长率:纵向为 168%,横向为 180%;直角撕裂强度:纵向为 50.48N/mm,横向为 72.27N/mm。

实施例 4:

按照与实施例 1 相同的方法以及下述原料比例制得可降解的淀粉基高分子组合物:

玉米淀粉:	53 份
聚乙烯醇:	22 份
甘油:	11 份
聚乙二醇:	6 份
水:	8 份
复配助剂 2:	4 份

经检测,本实施例所制得的膜厚度在 0.04mm 时,测得的拉伸强度:纵向为 27.90MPa,横向为 26.46MPa;断裂伸长率:纵向为 142%,横向为 173%;直角撕裂强度:纵向为 49.37 N/mm,横向为 64.24 N/mm。

实施例 5:

按照与实施例 1 相同的方法以及下述原料比例制得可降解的淀粉基高分子组合物:

玉米淀粉:	35 份
氧化淀粉:	20 份
聚乙烯醇:	20 份
甘油:	11 份
聚乙二醇:	6 份
水:	8 份
复配助剂 2:	4 份

经检测, 本实施例所制得的膜厚度在 0.038mm 时, 测得的拉伸强度: 纵向为 24.50MPa, 横向为 24.23MPa; 断裂伸长率: 纵向为 118%, 横向为 165%; 直角撕裂强度: 纵向为 48.18N/mm, 横向为 61.95N/mm。