

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 3/02

C08K 3/34 C08J 5/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01143500.3

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1357563A

[22] 申请日 2001.12.29 [21] 申请号 01143500.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 邓鹏颀 冉祥海

胡 靖 董丽松

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 淀粉-聚乙烯醇-聚酯类三元体系生物降解膜的制备方法

[57] 摘要

本发明属于淀粉-聚乙烯醇-聚酯类三元体系生物降解膜的制备方法,该方法配方含有淀粉、聚乙烯醇、聚酯、主要选择聚碳酸酯、聚己内酯、聚乙烯丙烯酸酯、聚β-羟基丁酸酯或乙烯-丙烯酸共聚物、复配增塑剂、补强剂、湿强剂,经共混反应,造粒,吹塑成膜。本发明所制得的膜,机械性能为拉伸强度在 16MPa-24MPa,断裂伸长为 140-200%;杨氏模量为 130-400MPa;这类膜在淀粉含量为 30%左右时,在四个月时的生物降解率最高可达 85%以上,而淀粉含量为 60%左右的膜在田间试铺,两个月时其表面已完全被细菌和微生物所侵蚀而变黑,半年左右已基本降解掉。本发明所制得的膜主要可用做购物袋、垃圾袋及包装袋,并可用做地膜。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种淀粉—聚乙烯醇—聚酯类三元体系生物降解膜的制备方法，其特征在于选择的原料按重量百分含量：

淀粉：30—65% ，	聚乙烯醇：15—40%，
聚酯类：0—10%，	增塑剂：10—20%，
补强剂：≤0.4 %，	湿强剂：0.5—1.5%，
消泡剂：≤0.4 %，	

其中增塑剂按重量比为乙二醇：甘油：聚酯多元醇=1-3：9-15：3-6 三元复合体系及水。

2. 如权利要求 1 所说的方法，其特征在于淀粉为玉米淀粉、土豆淀粉、木薯淀粉或藕粉。

3. 如权利要求 1 所说的方法，其特征在于聚乙烯醇为聚乙烯醇—1799 或聚乙烯醇—1999。

4. 如权利要求 1 所说的方法，其特征在于聚酯为聚己内酯、聚碳酸酯、聚乙烯—丙烯酸酯，聚β-羟基丁酸酯或乙烯-丙烯酸共聚物。

5. 如权利要求 1 所说的方法，其特征在于聚酯多元醇为丁二酸至癸二酸的乙二醇、一缩乙二醇的缩聚酯或十二碳醇酯；

6. 如权利要求 1 所说的方法，其特征在于补强剂为硫酸铝钾，碱式氧化铝，硼砂或硅酸钠。

7. 如权利要求 1 所说的方法, 其特征在于湿强剂为  $\beta$ -烷氧乙羧基二(焦磷酸二辛酯)钛、乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛或双异丙氧基三乙醇胺基钛酸酯。

8. 如权利要求 1 所说的方法, 其特征在于消泡剂为磷酸三丁酯或硅油。

# 说 明 书

---

## 淀粉—聚乙烯醇—聚酯类三元体系生物降解膜的制备方法

技术领域：本发明涉及一种可完全生物降解的膜及使用电磁动态挤出机或普通吹塑机吹塑成膜的方法。

背景技术：在人们寻找可降解的地膜及包装材料以挽救日趋严重的聚乙烯等不降解塑料废弃物所带来的‘白色污染’时，最初的试探就是将可生物降解的淀粉及有机酸或酯引入到通常的聚乙烯膜中去或通过光氧化的途径达到此目的。因为无论是光降解，生物降解或光/生物双降解都是一个氧化的过程，其最终是变成酸或酯而分解为  $\text{CO}_2$  和水以回归自然。所以聚乙烯/淀粉型、淀粉—聚乙烯丙烯酸—聚乙烯型降解膜及光降解膜相继问世。但发现，这类膜仅仅淀粉能降解而聚乙烯是不能被微生物分解的，因此这类膜经历了降温的过程，而代之一系列有机酸或酯的研究和开发，如 Biopol，此为羟基丁酸与羟基戊酸的共聚物，再如聚乳酸（PLA）、聚己内酯（PCL）、聚碳酸酯以及脂肪族二元羧酸与二元醇缩聚的酯，如日本的‘Bionolle’等相继问世，也确实很有成效。唯一不足之处是价格太贵，不能用于一般的包装材料和地膜。

美国 F、H、Otey 等研制了一种聚乙烯醇—淀粉—聚氯乙烯类型的膜（Ind, Eng, Chem, Prod, Res, Dev, 1980, 19, 592—595），该膜含淀粉 60%，聚乙烯醇 15% 左右，将聚氯乙烯溶胶涂复于聚乙烯醇—

淀粉膜之上来提高膜的耐水能力。这种膜在不涂复聚氯乙烯的情况下，几乎没有湿强度，而聚氯乙烯的引入对降解是不利的。意大利 Ferruxxi 公司使用其相对量为 70%的淀粉与 30%的变性聚乙烯醇来制备的生物降解膜 (MPI 1991, 100, 9, P7), 称为 Mater—Bi, 具有完全降解的能力, 且价格相对较低, 被列为国际上驰名的三大可完全生物降解塑料品牌之一, 另两类为英国 ICI 的 Biopol, 美国的 Novon(近乎全淀粉)。但 Mater—Bi 有一个最大的弱点是耐温性, 耐候性及耐水性不够而严重地限制了它的使用范围, 如它不能在 0—50℃ 以外, 相对湿度 30-80%以外的低温、高温及高湿环境条件下使用。

发明内容: 本发明的目的是提供一种淀粉—聚乙烯醇—聚酯类三元体系生物降解膜的制备方法, 该方法克服 Mater—Bi 在耐候、耐温及耐水方面的缺陷, 以拓宽该类膜的使用范围, 又可在短期内完全生物降解的膜, 使用新型电磁动态吹塑机吹塑成膜, 使膜的性能得到提高。

本发明的配方含有淀粉、聚乙烯醇、聚酯、主要选择聚碳酸酯、聚己内酯、聚乙烯丙烯酸酯、聚  $\beta$ -羟基丁酸酯或乙烯-丙烯酸共聚物、复配增塑剂、补强剂、湿强剂, 经共混反应, 造粒, 吹塑成膜, 也可通过 T 型头挤出成膜。

本发明中以淀粉及聚乙烯醇为膜的主体。淀粉是生物降解的诱导剂, 并可通过其在膜中含量来控制膜的降解时间及速率。但纯淀粉膜强度不够, 聚乙烯醇具有生物可降解性, 且可作为土壤改良剂, 膜强度也好。但淀粉—聚乙烯醇膜湿强度差, 耐水性不好, 引入聚碳酸酯

涂覆、聚己内酯、聚乙烯丙烯酸酯、聚 $\beta$ -羟基丁酸酯或乙烯-丙烯酸共聚物是为了提高膜的耐水性，特别是耐高温水的性能。如在淀粉—聚乙烯醇膜上涂覆聚碳酸酯后，可耐 90℃ 以上的热水。而采用乙二醇：甘油：聚酯多元醇或含羟基的羧酸酯的三元复配增塑剂体系则有三大作用，一是起增塑作用、润滑作用；二是为了改善膜的耐候性，特别是改善膜的低温性能；三是为了提高所引入的聚酯与淀粉—聚乙烯醇体系的相容性，使它可接纳其它聚酯或乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙烯丙烯酸酯等。同时补强剂及湿强剂的引入使膜的拉伸强度及湿强度均有很大提高，其拉伸强度最高可达 24Mpa，比 Mater—Bi 要高，以上这些措施的实施使淀粉—聚乙烯醇膜无论在耐候性、耐温性及耐水性方面均比 Mater—Bi 有很大改善，使它接近聚乙烯膜的使用范围。

本发明选择的原料按重量百分含量：

淀粉：30—65% ，	聚乙烯醇：15—40%，
聚酯类：0—10%，	增塑剂：10—20%，
补强剂： $\leq 0.4\%$ ，	湿强剂：0.5—1.5%，
消泡剂： $\leq 0.4\%$ ，	

其中淀粉为玉米淀粉、土豆淀粉、甘薯淀粉或藕粉；

聚乙烯醇为聚乙烯醇-1799 或聚乙烯醇-1999；

聚酯为聚碳酸酯，聚己内酯、聚乙烯-丙烯酸酯，聚 $\beta$ -羟基丁酸酯或乙烯-丙烯酸共聚物；

增塑剂按重量比为乙二醇：甘油：聚酯多元醇=1-3：9-15：3-6

三元复合体系及水； 聚酯多元醇为丁二酸至葵二酸的乙二醇、一缩乙二醇的缩聚酯或十二碳醇酯；

补强剂为硫酸铝钾、碱式氧化铝、硼砂或硅酸钠；

湿强剂为 $\beta$ -烷氧乙羧基二（焦磷酸二辛酯）钛、乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛或双异丙氧基三乙醇胺基钛酸酯；

消泡剂为磷酸三丁酯或硅油；

本发明所使用的吹塑机为新型电磁动态吹塑机。具有长径比短及加热均匀的特点，使得它更适合于淀粉类降解塑料的加工，所制得的膜质均匀、亮丽。也可使用 T 型头加工成膜或片材。

本发明所制得的膜，机械性能为拉伸强度在 16MPa--24MPa，断裂伸长为 140—200%；杨氏模量为 130—400MPa；这类膜在淀粉含量为 30%左右时，经二氧化碳释放量测定法测定，在四个月时的生物降解率最高可达 85%以上，而淀粉含量为 60%左右的膜在田间试铺，两个月时其表面已完全被细菌和微生物所侵蚀而变黑，半年左右已基本降解掉。

Mater—Bi 一般不能在 0—50℃以外，相对湿度在 30—80%以外的低温、高温及高湿环境下使用，而本发明所制得的膜在涂覆聚碳酸酯后一般可在聚乙烯膜所能用到的环境条件下使用，其耐水性、耐温性及耐候性比 Mater—Bi 好。本发明所制得的膜主要可用做购物袋、垃圾袋及包装袋，并可用做地膜。

具体实施方式如下：

实施例 1：按重量份称取 PVA350 份，淀粉 500 份，在混料机中

搅匀。称取水 230 份，在水中加入硫酸铝钾 3 份，β-烷氧乙羧基二（焦磷酸二辛酯）钛 10 份，磷酸三丁酯 3 份，在搅拌下，将此水溶液加入混料机中同淀粉及 PVA 混合均匀。再称取乙二醇、甘油及十二碳醇酯之比为 2：15：3 的混合液 200 份，搅拌下，加入有上述物料的混料机中，搅匀，高速搅拌 2 分钟。在长径比为 25：1 的 45 型单螺杆挤出机中造粒。在电磁动态挤出机或普通吹塑机上吹塑成膜。所制得的膜在涂覆机上用聚碳酸酯液涂覆用于制袋。

实施例 2：称取 PVA250 份，淀粉 580 份，在混料机中搅匀。称取水 220 份，水中加入 3 份硼砂及 12 份 β-烷氧乙羧基二（焦磷酸二辛酯）钛，3 份磷酸三丁酯，将此水溶液加入混料机中，同上述物料搅拌均匀。再称取乙二醇、甘油、己二酸乙二醇聚酯之比为 2：12：4 的增塑剂 180 份，加入混料机中，物料在搅拌下充分混合均匀，然后造粒，吹塑成膜。在涂复机上涂上聚碳酸酯溶液。其造粒、吹塑及涂覆过程大致同例 1。所得之膜在 2Kg /cm<sup>2</sup> 压力，温度为 150—160 °C 的封口机上制袋。

实施例 3：称取 PVA250 份，淀粉 580 份，在混料机中搅匀。再称取 230 份水，水中加入 3 份碱式氧化铝及双异丙氧基三乙醇胺基钛酸酯 10 份，硅油 2 份，水溶液一并加入混料机中。称取乙二醇、甘油及己二酸乙二醇聚酯之比为 3：10：5 的增塑剂 180 份，此中加入聚己内酯 30 份，一并加入混料机中，将物料搅匀。造粒及吹塑过程同例 2。

实施例 4：称取 PVA 250 份，淀粉 550 份，在混料机中搅匀，再

称取 220 份水，水中加入硼砂 3 份，双异丙氧基三乙醇胺基钛酸酯 10 份，磷酸三丁酯 2 份，将此水溶液加入混料机中，称取乙二醇、甘油：十二碳醇之比为 2：11：5 的增塑剂 180 份，此中加入乙烯-丙烯酸共聚物 30 份，一并加入混料机中，物料搅匀，造粒及吹塑过程同例 1。

实施例 5：称取聚乙烯醇 220 份，淀粉 580 份置于混料机中，搅匀，称取水 220 份，加入明矾 3 份，乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛 10 份，磷酸三丁酯 2 份于水中，在低速搅拌下加入混料机中，称取乙二醇、甘油、己二酸一缩乙二醇聚酯之比为 3：10：4 的混和液 170 份，加入聚乙烯-丙烯酸酯 60 份于此增塑剂体系中。在搅拌下，将其加入混料机中，物料搅匀后进行造粒及吹塑，造粒及吹塑过程同例 1。

实施例 6：称取 PVA280 份，淀粉 520 份，置与混料机中，称取水 240 份，加入硅酸钠 3 份，乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛 12 份，磷酸三丁酯 2 份于水中，在低速搅拌下，将此水溶液加入混料机中，称取乙二醇：甘油：葵二酸乙二醇酯比为 5：6：5 的增塑剂混合液 160 份，加入乙烯-丙烯酸共聚物 30 份于此增塑剂中，将加有聚乙烯-丙烯酸酯的增塑剂混合液加入混料机中，物料搅匀，其造粒及吹塑过程同上。

实施例 7：称取 PVA200 份，淀粉 620 份，置与混料机中，搅匀，称取水 220 份，在水中加入硼砂 3 份，乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛 10 份，硅油 2 份，将此水溶液加入混料机中，搅匀，称取甘油：乙二醇：己二酸乙二醇聚酯之比为 1：10：5 的混合液 160 份，此中加

入 EV A (VA 含量为 33%) 50 份, 在搅拌下, 将此混合液加入混料机中, 物料搅匀, 造粒与吹膜过程同上。

实施例 8: 称取 PVA260 份, 淀粉 560 份, PHB20 份于混料机中搅匀, 称取水 220 份, 在水中加入硼砂 3 份, 乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛 12 份, 硅油 1 份, 将此水溶液加入混料机中, 称取甘油: 己二酸乙二醇酯: 十二碳醇之比为 12: 4: 3 的增塑剂混合液 190 份, 在搅拌下加入混料机中, 物料搅匀后, 其造粒及吹塑过程同上。

实施例 9: 称取 PVA250 份, 淀粉 550 份, 在混料机中搅匀, 加入水 230 份, 在水中加入硼砂 3 份, 乙二撑烷氧基磷酸二辛酯钛 12 份, 磷酸三丁酯 2 份, 在搅拌下, 将此水溶液加入混料机中, 搅匀, 称取乙二醇: 甘油: 丁二酸乙二醇聚酯之比为 3: 9: 6 的混合液 180 份, 加入聚乙烯丙烯酸酯共聚物: 乙烯-丙烯酸共聚物为 2: 1 的混合物 60 份于增塑剂中, 搅拌下将此增塑剂混合液加入混料机中, 搅匀, 造粒及吹塑过程同上。