

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08B 31/00  
C08G 63/00



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155319.X

[43] 公开日 2003年5月7日

[11] 公开号 CN 1415629A

[22] 申请日 2002.12.10 [21] 申请号 02155319.X

[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 陈学思 倪玉山 景遐斌 边新超

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称 完全可生物降解材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于完全可生物降解材料的制备方法。采用工业级淀粉为原料，其结构包括支链淀粉和直链淀粉，与混合环内脂进行接枝反应，采用甲苯或苯进行共沸脱水，在辛酸亚锡  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}]_2\text{Sn}$ ，或氯化亚锡  $\text{SnCl}_2$  催化剂的作用下，采用悬浮或本体的接枝反应工艺条件，制得淀粉与脂肪环内酯开环接枝的聚酯高分子。混合环内脂为  $\epsilon$ -己内酯和丙交酯，两者以不同比例混合组成的接枝聚合物可以压制成板材、片材，也可压制成膜或以其甲苯的乳液进行流延成膜。该材料的加工制品具有一定的机械强度、韧性和耐水性，不仅可在药物包装胶囊方面得到应用，同样也可用于冷餐盒及食品包装。

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

1. 一种完全可生物降解材料的制备方法，淀粉与混合环内酯的重量比为 80-20 : 20-80；将浸渍后的混合物料加入具有搅拌的反应器内，加入甲苯，同时加热升温至共沸脱水温度；经过 2-6 小时后，使体系内部含水量低于 100ppm，然后加入辛酸亚锡催化剂，催化剂用量为总反应物重量的 0.05-1.0%，预先将辛酸亚锡配制成甲苯溶液，重量百分比浓度为 0.5-1.3%；控温 90-150℃，滴加混合环内酯，滴加的时间在 3-20 小时，直接进行悬浮聚合 24-150 小时，得到淀粉接枝产物。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其中所述混合环内酯为  $\epsilon$ -己内酯和丙交酯， $\epsilon$ -己内酯与丙交酯的重量比为 99-1 : 1-99。

3. 根据权利要求 1 和 2 的制备方法，采用本体聚合时，反应时间控制 24-50 小时。

## 完全可生物降解材料的制备方法

### 所属领域

本发明属于完全可生物降解材料的制备方法。

### 背景技术

在淀粉接枝脂肪类聚酯的研究中,已有些报导,如 United States Patent 5,616,671(1997),其工艺流程均较复杂,淀粉预先脱水的操作都是在高于 100℃ 的条件下进行,或在真空条件下进行脱水 20h 以上,脂肪类单体也需进行特殊精细干燥除水,再精馏封存,或在 99.99%纯度的氮气下保护进行聚合反应,给大规模的制备带来许多麻烦和增加许多工艺流程。资料中还报道,在辛酸亚锡催化的体系中,当淀粉与  $\epsilon$ -己内酯的重量比为 1:1 时,测得其接枝产物的不溶物含量为 53-57%,可溶的均聚物为 47-43%。不溶物含量越高,表明接枝效果越好;反之,若是可溶物含量越高,则说明环内酯的均聚物成分越多,对于淀粉的接枝物而言是不理想的。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种完全可降解材料的制备方法。

以工业级玉米淀粉,土豆淀粉为基料,其结构包括支链淀粉和直链淀粉,首先以甲苯或苯做共沸脱水剂进行共沸脱水,再加入有机金属催化剂,如辛酸亚锡等,使催化剂与淀粉的羟基形成反应活性中

心，最后再加入工业级脂肪环内酯，内酯含水量应少于 0.5%；脂肪环内酯的加入可采取一次性地加入，也可采取滴加的操作方法，可直接进行悬浮状态聚合，或将甲苯或苯蒸出进行本体聚合，控制温度，搅拌，即可达到一定粘度的粘流体。产品熔融温度在 50-170℃ 之间。可进行压制成膜，吹塑成膜，也可加工成板材或片材，或其他可塑性高分子材料共混加工成型。

本发明制备材料的工艺方法如下：将工业玉米淀粉或土豆淀粉与混合环内酯进行浸渍 0-24 小时；淀粉与混合环内酯的重量比为 80-20 : 20-80；混合环内酯包括  $\epsilon$ -己内酯和丙交酯， $\epsilon$ -己内酯与丙交酯的重量比为 99-1 : 1-99；然后将浸渍后的混合物料加入具有搅拌的反应器内，加入甲苯，同时加热升温至共沸脱水温度；经过 2-6 小时后，使体系内部含水量低于 100ppm，然后加入辛酸亚锡催化剂，催化剂用量为总反应物重量的 0.05-1.0%，预先将辛酸亚锡配制成甲苯溶液，重量百分比浓度为 0.5-1.3%；控温 90-150℃，滴加混合环内酯，滴加的时间在 3-20 小时，再进行悬浮聚合 24-150 小时，得到淀粉接枝产物；采用本体聚合时，反应时间维持 24-50 小时，本体聚合的效果较明显地优于悬浮聚合，可大大地缩短反应时间，通常在 50h 内即可完成；对于淀粉与己内酯按重量比 1 : 1 的接枝产物，其拉伸强度为 12 Mpa，断裂伸长率为 2%左右，其不溶物含量达 54-63%，可溶物含量为 46-37%。耐介质性能方面，与天然淀粉相比，其耐酸、耐碱和耐水性能也发生了明显的变化。如果将聚己内酯与淀粉的共混物压膜，将其分别浸入水和 0.5N 的盐酸中，浸泡 24 小时后，膜样品

产生明显的溶胀，分别增重 23.1%和 27.2%，表明未接枝改性的淀粉具有很高的吸水性，接枝产物的耐酸耐水性明显提高。

本发明制备完全可生物降解材料的方法，工艺简单，无需充氮驱除氧或氮气保护，直接共沸脱水，使内酯开环聚合产生具有聚酯侧链的淀粉接枝高分子材料。

耐介质性能的测定：

将给定重量的样品膜分别浸入水和 0.5N 的盐酸中，室温放置 24 小时取出，用滤纸吸干膜表面吸附的水，称重，测定浸入介质前后的重量增减变化的百分比。

不溶物和可溶物含量的测定：将给定重量的样品浸入甲苯中，含丙交酯的聚合物用氯仿做溶剂，室温搅拌 24 小时进行过滤，干燥，分别称量沉淀部分和溶解部分，沉淀部分包含接枝产物和残留淀粉，可溶部分为聚己内酯或聚丙交酯的均聚物。

本发明制备的材料可用于药物、食品的包装材料，也可用于地膜和减振材料等领域。

具体实施方式

实施例 1：

在装有共沸脱水回流装置、分水器和冷凝器三口反应瓶中，加入工业级玉米淀粉 30g，再加入  $\epsilon$ -己内酯 30g 和甲苯 60ml，在搅拌下加热，使体系内达到共沸温度开始脱水。分水器内开始出现浑浊的冷凝液，30min.后，液体开始分相，下层为清晰的水相，上层的冷凝液也逐渐变得清澈，2h 后上层液完全透明为止，将 0.18g 辛酸亚锡的甲苯

溶液加入反应体系，并使体系内达到 118℃，在搅拌下维持悬浮反应 70h，停止反应，蒸出甲苯，在流动态下倾出粘稠的白色产物，经干燥得 59.1g.，收率 98%。产品在 50-65℃可熔融。在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 1.4%和 2.6%。不溶物和可溶物分别为 62%和 38%。

#### 实施例 2:

称量工业级玉米淀粉 10g，加入到三口反应瓶中，再加入丙交酯 10g，甲苯 40ml，按例 1 的共沸方式脱水，直至上层液完全透明时，将反应物重量 0.15%的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系，于 130℃下维持搅拌悬浮聚合 92h，停止反应并蒸出甲苯，在流动态下倾出粘稠的白色产物，干燥后得产物 19g.，收率 95%。产品需在 160-170℃进行压膜。不溶物和可溶物分别为 69%和 31%。

#### 实施例 3:

称量工业级玉米淀粉 250g 与  $\epsilon$ -己内酯 250g 混合，预浸 24h，再将混合物加入到反应釜内，加甲苯 600ml，按例 1 的共沸脱水方式，经 4h 共沸脱水后，将反应物重量 0.3%的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系，于内温在 111℃下维持搅拌 150h，停止反应，蒸出甲苯，在流动态下倾出粘稠的白色产物，经干燥得产物 491g.，收率 98%。在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 1.2%和 2.5%。不溶物和可溶物分别为 59%和 41%。

#### 实施例 4:

称量工业级玉米淀粉 250g，加入到反应釜中，再加入  $\epsilon$ -己内酯

250g, 苯 600ml, 按例 1 的共沸方式脱水, 直至分液管的上层液完全透明时, 将反应物重量 0.05%的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应釜内, 同时蒸出甲苯和苯, 于 150℃下维持搅拌进行本体聚合 132h, 停止反应, 在流动态下倾出粘稠的白色产物, 干燥后得产物 495g, 收率 99 %。

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 4.7%和 6.6%。不溶物和可溶物分别为 54%和 46%。

#### 实施例 5:

称量工业级土豆淀粉 80g, 加入到三口反应瓶中, 加入甲苯 100ml, 按例 1 的共沸方式脱水, 无氮气保护, 2h 后将反应物重量 0.3%的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 于 130℃下维持 1h, 再加入  $\epsilon$ -己内酯 20g, 搅拌 144h 悬浮聚合, 停止反应, 蒸出甲苯, 在流动态下倾出粘稠的白色产物, 得 98.2g., 收率 98 %。

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 14.7%和 9.7%。不溶物和可溶物分别为 82%和 18%。

#### 实施例 6:

称量工业级玉米淀粉 10g, 加入到三口反应瓶中, 再加入  $\epsilon$ -己内酯 40g, 甲苯 40ml, 按例 1 的共沸方式脱水 3h, 将反应物重量 0.15%的氯化亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 于 130℃下, 维持搅拌, 悬浮聚合 88h, 停止反应, 蒸出甲苯, 在流动态下倾出粘稠的白色产物, 得 49.2g., 收率 98 %

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 1.1%和 0.8%。不溶物和可溶物分别为 17%和 83%。

**实施例 7:**

称量工业级玉米淀粉 20g, 加入到三口反应瓶中, 甲苯 60ml, 按例 1 的共沸方式脱水 4h, 再加入  $\epsilon$ -己内酯 20g, 90°C 下热浸 3h, 将反应物重量 1.0%的辛酸亚锡甲苯溶液加入反应体系, 于 140°C 下维持搅拌 48h, 停止反应, 蒸出甲苯, 在流动态下倾出粘稠的白色产物, 得 39.1g., 收率 98 %.

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 2.5%和 4.0%。不溶物和可溶物分别为 57%和 43%。

**实施例 8:**

称量工业级土豆淀粉 15g, 加入到三口反应瓶中, 甲苯 60ml, 按例 1 的共沸方式脱水 2h, 将反应物重量 0.3%的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 维持 16h 后, 在 2h 内滴加  $\epsilon$ -己内酯 15g, 于 140°C 下维持搅拌 24h, 停止反应, 蒸出甲苯, 在流动态下倾出粘稠的白色产物, 得 29.0g., 收率 97 %.

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 4.2%和 4.4%。不溶物和可溶物分别为 55%和 45%。

**实施例 9:**

称量工业玉米淀粉 35g, 加入到三口反应瓶中, 甲苯 80ml, 共沸脱水后, 将反应物重量 0.3%的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 维持 4h, 并于 20h 内滴加完 15 g 的  $\epsilon$ -己内酯, 在 90°C 下继续反应 10h, 得粘稠的白色产物 49.6g., 收率 99 %.

**实施例 10:**



称量天然玉米淀粉 15g, 加入到三口反应瓶中, 甲苯 60ml, 按例 1 的共沸方式脱水 6h, 将反应物重量 0.3% 的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 维持 6h, 蒸出甲苯, 在 15min 内首先滴加 1 g 的  $\epsilon$ -己内酯, 于 140°C 下维持 16 小时, 再于 3h 内滴加余量的  $\epsilon$ -己内酯 14g, 继续搅拌维持本体聚合反应 24 h, 得粘稠的白色产物 29.8g., 收率 99%。

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 6.0% 和 8.1%。不溶物和可溶物分别为 63% 和 37%。

#### 实施例 11:

称量天然玉米淀粉 15g, 加入到三口反应瓶中, 甲苯 80ml, 按例 1 的共沸方式脱水 4h, 再将反应物重量 0.3% 的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 维持 19h, 再加入丙交酯和己内酯的混合物 15g, 其重量比为 99:1, 蒸出甲苯, 在 130°C 的环境温度下搅拌 50h, 得白色粘稠体产物, 干燥后 29g, 收率 97%。

#### 实施例 12:

称量天然玉米淀粉 20g, 加入到三口反应瓶中, 甲苯 60ml, 按例 1 的共沸方式脱水 4h, 再将反应物重量 0.1% 的辛酸亚锡的甲苯溶液加入反应体系, 维持 19h, 再加入丙交酯和己内酯的混合物 20g, 其重量比为 1:99, 蒸出甲苯, 在 130°C 的环境温度下搅拌 45h, 得白色粘稠体产物, 干燥后 38.5g, 收率 96%。

在 0.5N 盐酸和水中的吸水率分别为 5.1% 和 4.9%。不溶物和可溶物分别为 61% 和 39%。