

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056396.1

[51] Int. Cl.

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

[43] 公开日 2008年6月25日

[11] 公开号 CN 101205315A

[22] 申请日 2007.12.6

[21] 申请号 200710056396.1

[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 5625 号

[72] 发明人 王丕新 谭颖 徐昆 杜希兵

宋春雷 张文德

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种全生物降解淀粉基材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种全生物降解淀粉基材料的制备方法，以可降解高聚物为主要原料，通过异氰酸酯封端制备淀粉疏水改性剂，并以此类改性剂进行疏水化淀粉的合成，制备一种具有高疏水性能、可生物降解的淀粉基材料。该方法所制备的疏水化淀粉具有良好的耐水性、力学加工性能以及与原淀粉具有良好的相容性。

1、一种全生物降解淀粉基材料，其成分构成及配比为：可降解高聚物与二异氰酸酯的摩尔比为 1：2，且淀粉与可降解高聚物的质量比为 1：(0.1~2)；

所述的可降解高聚物为：聚乳酸、聚碳酸酯、聚己内酯或聚羟基丁酯；所述的二异氰酸酯为：甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

2.如权利要求 1 所述的一种全生物降解淀粉基材料，其特征在于可降解高聚物分子量为 1000~4000。

3、如权利要求 1 所述的一种全生物降解淀粉基材料的制备方法的步骤和条件为：

首先将可降解高聚物干燥除水后，于 80~90℃ 条件下熔融，然后加入二异氰酸酯，可降解高聚物与二异氰酸酯的摩尔比为 1：2，在相同温度下反应 3~5 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10%的二甲基亚砷溶液中，淀粉与高聚物的质量比为 1：(0.1~2)，于 90℃ 条件下反应 4~6 小时，将反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥，得到一种全生物降解淀粉基材料。

一种全生物降解淀粉基材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种全生物降解淀粉基材料及制备方法，特别涉及一种通过异氰酸酯交联剂，将可降解高分子材料接枝到淀粉表面的变性淀粉制备方法。

背景技术

近年来，环境问题日益受到人们重视，可降解材料取代石油产品已成为大势所趋。淀粉作为一种可降解的廉价天然原材料，有望成为石油衍生物的理想替代者。然而，随着科学技术的发展，天然淀粉固有的性质已不能满足工业新技术、新工艺的应用要求，如天然淀粉冷水不溶，糊液热稳定性差、抗剪切性能低，冷却后易脱水、老化以及成膜性差、缺乏耐水性和乳化能力，从而限制了淀粉在各个领域中的应用。因此，在淀粉固有特性的基础上，通过物理或化学的方式将原淀粉进行处理，增加其某些功能性或引进新的特性，改善淀粉的性能和扩大应用范围，拓宽淀粉的应用领域，具有十分重要的意义。

中国专利 CN 1388159A 公开了一种使用双螺杆挤出方式生产的淀粉基材料，由于采用植物油作为增塑剂，该材料中淀粉与可降解高聚物之间不具有良好的相容性，这就限制了它的加工性能。

中国专利 CN 1407006A 公开了一种淀粉基生物泡沫塑料，但该材料中使用了大量苯乙烯、丙烯酸酯等不可降解原料，不利于环境友好。

发明内容

本发明提供一种全生物降解淀粉基材料及其制备方法。以可降解高聚物为主要原料，通过异氰酸酯封端制备淀粉疏水改性剂，并以此类改性剂进行疏水化淀粉的合成，制备一种具有高疏水性能、可生物降解的淀粉基材料。

一种全生物降解淀粉基材料，其成分构成及配比为：可降解高聚物与二异氰酸酯的摩尔比为 1: 2，且淀粉与可降解高聚物的质量比为 1: (0.1~2)；

所述的可降解高聚物为：聚乳酸、聚碳酸酯、聚己内酯或聚羟基丁酯；可降解高聚物分子量为 1000~4000；

所述的二异氰酸酯为：甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

本发明提供一种全降解淀粉基材料的制备方法的步骤和条件为：

首先将可降解高聚物干燥除水后，于 80~90℃ 条件下熔融，然后加入二异氰酸酯，可降解高聚物与二异氰酸酯的摩尔比为 1: 2，在相同温度下反应 3~5 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10% 的二甲基亚砷溶液中，淀粉与高聚物的质量比为 1: (0.1~2)，于 90℃ 条件下反应 4~6 小时，将反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥，得到一种全生物降解淀粉基材料。

本发明提供的一种全生物降解淀粉基材料，采用二异氰酸酯交联剂，将可降解高聚物接枝到淀粉表面，在淀粉与高聚物之间形成牢固的网络交联结构，有效的改善了淀粉与高聚物之间的相容性。同时，

由于高聚物的疏水性、可降解性和热力学性能，使最终产物可全降解且具有优良的表面性能和加工性能。

本发明利用二异氰酸酯的交联性能，聚乳酸、聚碳酸酯、聚己内酯和聚羟基丁酯的疏水性及可降解性，以及淀粉的可降解性，合成了一种全降解淀粉基材料。本发明研制的淀粉基材料可有效替代聚烯烃类泡沫塑料，由于含有大量的淀粉，该材料成本较低。

具体实施方式

实施例 1

将 2 克分子量为 2000 的聚己内酯干燥除水后，于 90℃ 条件下熔融，然后加入 0.35 克甲苯二异氰酸酯；继续反应 3~5 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10% 的二甲基亚砷溶液中，淀粉量为 20 克，于 90℃ 条件下反应 4 小时。将上述反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥即得淀粉基材料。材料淀粉含量为 91%，接触角 80 度，玻璃化温度为 79℃。

实施例 2

将 12 克分子量为 4000 的聚乳酸干燥除水后，于 80℃ 条件下熔融，然后加入 1.0 克六亚甲基二异氰酸酯；继续反应 5 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10% 的二甲基亚砷溶液中，淀粉量为 6 克，于 90℃ 条件下反应 6 小时。将反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥即得淀粉基材料。材料淀粉含量为 33%，接触角 109 度，玻璃化温度为 56℃。

实施例 3

将 6 克分子量为 1000 的聚碳酸酯干燥除水后，于 90℃ 条件下熔融，然后加入 3.0 克二苯基甲烷二异氰酸酯；继续反应 4 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10% 的二甲基亚砷溶液中，淀粉量为 6 克，于 90℃ 条件下反应 5 小时。将反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥即得淀粉基材料。材料淀粉含量为 50%，接触角 103 度，玻璃化温度为 66℃。

实施例 4

将 4 克分子量为 2000 的聚羟基丁酯干燥除水后，于 85℃ 条件下熔融，然后加入 0.67 克二异氰酸酯继续反应 4 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10% 的二甲基亚砷溶液中，淀粉量为 10 克，于 90℃ 条件下反应 4 小时。将反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥即得淀粉基材料。材料淀粉含量为 71.4%，接触角 92 度，玻璃化温度为 68℃。

实施例 5

将 8 克分子量为 4000 的聚己内酯干燥除水后，于 85℃ 条件下熔融，然后加入 0.89 克异佛尔酮二异氰酸酯；继续反应 5 小时后，将上述反应液滴加到淀粉质量浓度为 10% 的二甲基亚砷溶液中，淀粉量为 10 克，于 90℃ 条件下反应 4 小时。将反应物冷却后于甲醇中沉淀，真空干燥即得淀粉基材料。材料淀粉含量为 55.6%，接触角 102 度，玻璃化温度为 75℃。