



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103965603 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201410188441. 9

(22) 申请日 2014. 05. 06

(73) 专利权人 宁波家塑生物材料科技有限公司  
地址 315203 浙江省宁波市镇海区澥浦镇镇  
浦路 5880 号

(72) 发明人 汤兆宾 陈虎啸 朱锦 王熊  
李鹏

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限  
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

C08L 69/00(2006. 01)

C08L 67/02(2006. 01)

C08L 3/02(2006. 01)

C08K 5/1515(2006. 01)

C08K 5/11(2006. 01)

C08K 5/20(2006. 01)

B29C 47/92(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102482404 A, 2012. 05. 30, 说明书第

[0016]、[0038]、[0042]、[0051]、[0054]、  
[0057]、[0069]~[0070]、[0083]~[0084]、[0086]、  
[0087]、[0093]、[0100]、[0109]、[0111]、[0117]、  
[0124] 段。

CN 102482404 A, 2012. 05. 30, 说明书第  
[0016]、[0038]、[0042]、[0051]、[0054]、  
[0057]、[0069]~[0070]、[0083]~[0084]、[0086]、  
[0087]、[0093]、[0100]、[0109]、[0111]、[0117]、  
[0124] 段。

CN 103627154 A, 2014. 03. 12, 说明书第  
[0008]~[0010]、[0016]~[0017] 段。

CN 102282197 A, 2011. 12. 14, 全文。

CN 103172988 A, 2013. 06. 26, 全文。

CN 1793198 A, 2006. 06. 28, 全文。

CN 101935445 A, 2011. 01. 05, 全文。

CN 103205100 A, 2013. 07. 17, 全文。

CN 101402789 A, 2009. 04. 08, 全文。

CN 101857718 A, 2010. 10. 13, 全文。

CN 102993656 A, 2013. 03. 27, 全文。

审查员 吴莹莹

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全  
生物降解复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二  
酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料, 由以下  
重量百分比的原料制成: 聚碳酸亚丙酯 30%~  
85%、聚丁二酸丁二醇酯 8%~ 30%、酚类环氧化  
合物 0. 1%~ 10%、天然淀粉 5%~ 50%、增塑剂  
0%~ 10%、润滑剂 0%~ 5%、催化剂 0%~ 1%  
以及熔体增强剂 0%~ 3%。该复合材料安全无  
毒、可生物降解、力学性能优异, 并且具有较好的  
透明性。本发明还公开了一种聚碳酸亚丙酯 / 聚  
丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制  
备方法, 该制备方法简单, 易于控制和实施, 可操  
作性强, 生产成本低廉, 并且制备的复合材料能够  
应用于包装材料和保鲜膜等可降解薄膜领域。

CN 103965603 B

1. 一种聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料,其特征在于,由以下重量百分比的原料制成:

聚碳酸亚丙酯	30%~55%;
聚丁二酸丁二醇酯	8%~25%;
酚类环氧化合物	2%~5%;
天然淀粉	25%~50%;
增塑剂	0.1%~10%;
润滑剂	0.1%~5%;
催化剂	0.01%~1%;
熔体增强剂	0.1%~3%;

所述的酚类环氧化合物为腰果酚环氧、银杏酚环氧、水果多酚环氧、海藻多酚环氧中的一种或两种以上,所述的腰果酚环氧为腰果酚单环环氧、腰果酚双环环氧、腰果酚三环及以上环氧中的一种或两种以上,所述的银杏酚环氧为银杏单环环氧、银杏酚双环及以上环氧中的一种或两种以上;

所述的熔体增强剂为熔体增强剂 ZQ-T400、丙烯酸酯类熔体增强剂中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料,其特征在于,所述的天然淀粉为禾谷类淀粉、薯类淀粉中的一种或两种。

3. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料,其特征在于,所述的天然淀粉为玉米、小麦、大米、高粱、马铃薯、红薯淀粉中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料,其特征在于,所述的增塑剂为甘油、山梨醇、尿素、甲酰胺中的一种或两种以上;

所述的润滑剂为乙撑双油酸酰胺、硬脂酸丁酯、环氧大豆油中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求 1~4 任一项所述的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯、酚类环氧化合物、天然淀粉、增塑剂、润滑剂、催化剂以及熔体增强剂混合均匀,得到混合后的物料;再将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混后拉条、切粒,经干燥后得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料。

6. 根据权利要求 5 所述的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备方法,其特征在于,所述的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 35:1~45:1,所述的熔融共混的温度为 140℃~160℃。

## 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种全降解材料及其制备领域,具体涉及一种聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近些年,石油基塑料带来的“白色污染”问题日益严峻。另一方面,石油基塑料主要来源于石油资源,这进一步加剧了“石油危机”问题。生物降解材料和生物基材料引起世界各国的关注。另外,二氧化碳为主的温室气体带来的全球变暖等“温室效应”越来越明显。因此,“白色污染”、“石油危机”和“温室效应”等环境问题亟待人们去解决。以二氧化碳和环氧丙烷为单体合成的生物降解材料聚碳酸亚丙酯 (PPC) 应运而生。另外,PPC 对水和氧气具有优异的阻隔效果,在食品包装领域具有广阔的应用前景。但是 PPC 的热稳定性能较差,导致其高温下强度下降以及低温下脆性加剧,其大规模应用仍没有取得突破性进展。聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 是一种完全可生物降解材料,具有良好的耐热性能、力学性能和加工性能。Pang 等发现 PBS 可以有效地改善 PPC 的力学性能,并显著的提高 PPC 的热分解温度 (Pang MZ et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107 (5), 2854-2860)。另一方面,PPC 和 PBS 的价格均较高,大大的限制了其在实际生产中的应用。因此,需要在 PPC/PBS 中添加便宜的可生物降解填料来降低其生产成本。

[0003] 淀粉作为一种天然高分子材料,对于 PPC/PBS 生物降解复合材料是一种低成本和可降解的填料。另外,淀粉填充后,PPC 的热分解温度提高 60℃ 左右 (Ma XF et al. Carbohydrate Polymers, 2008, 71 (2), 229-234)。但是,PPC、PBS 和淀粉三相之间的不相容将会导致此全生物降解复合材料力学性能较差。

[0004] 为改善复合材料的相容性来提高复合材料的性能,传统方法是加入偶联剂如甲苯二异氰酸酯、丙烯酸、丁二酸酐和马来酸酐等小分子偶联剂,但这些小分子偶联剂改善相容性的作用有限,并且一般淀粉需要改性来提高其与偶联剂的反应活性,这些工序繁琐抑制聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉复合材料在包装材料和保鲜膜等薄膜领域中的应用。

[0005] 申请公布号为 CN101857718A 的中国发明专利申请公开了一种含脂肪族聚碳酸酯生物降解薄膜及其制备方法,由以下重量份的配方组成:聚碳酸 1,2-丙二酯 30-60 份;聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二醇-丁二酸 / 己二酸共聚酯或两者的混合物 40-70 份;增塑剂 0.5-5 份;热稳定剂 0.5-3 份;无机填料 1~40 份。所述的无机填料为白炭黑、碳酸钙、云母、蒙脱土或滑石粉的一种或多种混合物;所述的无机填料为普通级或纳米级。该技术方案通过加入增韧剂或增塑剂提高最终薄膜制品的抗冲击性能。但是增韧剂通过降解性能较差。

### 发明内容

[0006] 为了克服现有技术中存在的问题,本发明提供了一种制备简单、可生物降解且机械性能优异的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料。

[0007] 一种聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0008]

聚碳酸亚丙酯	30%~85%;
聚丁二酸丁二醇酯	8%~30%;
酚类环氧化合物	0.1%~10%;
天然淀粉	5%~50%;
增塑剂	0%~10%;
润滑剂	0%~5%;
催化剂	0%~1%;
熔体增强剂	0%~3%。

[0009] 在此全生物降解复合材料中添加酚类环氧化合物,可促使聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯、酚类环氧化合物以及天然淀粉之间特殊的分子结构组合在一起,从而提高聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的机械性能,另一方面,天然淀粉可以一定程度上降低材料的成本。

[0010] 作为优选,所述的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0011]

聚碳酸亚丙酯	30%~55%;
聚丁二酸丁二醇酯	8%~25%;
酚类环氧化合物	2%~5%;
天然淀粉	25%~50%;
增塑剂	0.1%~10%;
润滑剂	0.1%~5%;
催化剂	0.01%~1%;
熔体增强剂	0.1%~3%。

[0012] 聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料添加了特定含量的增塑剂、润滑剂、催化剂以及熔体增强剂,从而使得本发明聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料中各组分能够更好地相容在一起,在各组分的共同作用下,本发明聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料能够体现出更加优异的力学性能。

[0013] 为了得到更好的发明效果,以下作为本发明的优选技术方案:

[0014] 所述的聚碳酸亚丙酯和聚丁二酸丁二醇酯均为市售的通用牌号。

[0015] 所述的天然淀粉为玉米、小麦、大米及高粱等禾谷类淀粉、马铃薯及红薯淀粉等薯类淀粉中的一种或两种以上。即所述的天然淀粉为禾谷类淀粉、薯类淀粉中的一种或两种，所述的天然淀粉为玉米、小麦、大米、高粱、马铃薯、红薯淀粉等中的一种或两种以上。

[0016] 所述的酚类环氧化合物为腰果酚环氧、银杏酚环氧、水果多酚环氧、海藻多酚环氧中的一种或两种以上。

[0017] 所述的腰果酚环氧为腰果酚单环环氧、腰果酚双环环氧、腰果酚三环及以上环氧中的一种或两种以上；所述的银杏酚环氧为银杏单环环氧、银杏酚双环环氧及以上环氧中的一种或两种以上。

[0018] 所述的增塑剂为乙酰化柠檬酸、柠檬酸、甘油、山梨醇、尿素、甲酰胺中的一种或两种以上；

[0019] 所述的润滑剂为乙撑双油酸酰胺、硬脂酸丁酯、环氧大豆油中的一种或两种以上；

[0020] 所述的催化剂为磷酸三乙酯、膦羧基醋酸三乙酯、过氧化苯甲酰中的一种或两种以上；

[0021] 所述的熔体增强剂为熔体增强剂 ZQ-T400、丙烯酸酯类熔体增强剂中的一种或两种以上。

[0022] 进一步优选，所述的聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料，由以下重量百分比的原料制成：

[0023]

聚碳酸亚丙酯	49%~52%;
聚丁二酸丁二醇酯	9%~12%;
酚类环氧化合物	3%~5%;
天然淀粉	29%~30%;
增塑剂	0.1%~10%;
润滑剂	0.1%~5%;
催化剂	0.01%~1%;
熔体增强剂	0.1%~3%;

[0024] 所述的酚类环氧化合物为腰果酚环氧；

[0025] 所述的天然淀粉为玉米淀粉；

[0026] 所述的增塑剂为乙酰化柠檬酸；

[0027] 所述的润滑剂为乙撑双油酸酰胺；

[0028] 所述的催化剂为磷酸三乙酯；

[0029] 所述的熔体增强剂为熔体增强剂 ZQ-T400。

[0030] 从实施例 2~4 的表征数据可以看出，该重量百分比条件下的各组分组合在一起，该复合材料体现出非常优异的性能。

[0031] 从实施例 2 ~ 4 的表征数据可以看出,该重量百分比条件下的各组分组合在一起,该复合材料体现出更加优异的性能。

[0032] 最优的,所述的聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0033]

聚碳酸亚丙酯	49.81%;
聚丁二酸丁二醇酯	10.00%;
酚类环氧化合物	4.97%;
天然淀粉	29.80%;

[0034]

增塑剂	3.51%;
润滑剂	0.33%;
催化剂	0.04%;
熔体增强剂	1.52%;

[0035] 所述的酚类环氧化合物为腰果酚环氧;

[0036] 所述的天然淀粉为玉米淀粉;

[0037] 所述的增塑剂为乙酰化柠檬酸;

[0038] 所述的润滑剂为乙撑双油酸酰胺;

[0039] 所述的催化剂为磷酸三乙酯;

[0040] 所述的熔体增强剂为熔体增强剂 ZQ-T400。

[0041] 从实施例 4 的表征数据可以看出,该重量百分比条件下的各组分组合在一起,该复合材料体现出最优异的性能。

[0042] 本发明还提供了一种聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备方法,制备简单、易于控制、可操作性强、易于实施。

[0043] 所述的聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0044] 将聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯、酚类环氧化合物、天然淀粉、增塑剂、润滑剂、催化剂以及熔体增强剂混合均匀,得到混合后的物料;再将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混后拉条、切粒,经干燥后得到聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料。

[0045] 所述的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 35:1 ~ 45:1;所述的熔融共混的温度为 140℃ ~ 160℃。

[0046] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0047] 本发明聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料中,聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯和天然淀粉在特定的条件下都可被微生物分解,属于可降解生物材料。添加酚类环氧化合物和各种助剂后,使得聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的力学性能有了大幅度的提高并且大大降低了成本。

[0048] 本发明聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料通过实验制备出的拉伸样条和冲击样条在存储相当长时间后依然能够具有优异的拉伸性能和冲击性能,而且在添加高含量淀粉后该复合材料依旧具有很好的拉伸强度和断裂伸长率,可应用于包装材料和保鲜膜等生物降解薄膜领域,并且在多次使用后可被土壤中的微生物完全分解、快速吸收,对环境无污染,具有很好的环境效益和广阔的应用前景。

[0049] 本发明聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备方法,该制备方法简单,易于控制,可操作性强,易于实施,生产成本低廉,生产效率高,易于工业化大规模生产,并且制备的复合材料能够应用于包装材料和保鲜膜等生物降解薄膜领域,具有很好的经济效益和广阔的应用前景。

### 具体实施方式

[0050] 以下实施例和对比例进一步描述本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0051] 实施例 1

[0052] 称取以下重量的原料:

[0053] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)797g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)450g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)30g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0054] 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0055] 首先,在常温下,利用高速混合机将 797g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、30g 腰果酚单环环氧、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0056] 实施例 2

[0057] 称取以下重量的原料:

[0058] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)782g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)450g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)45g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0059] 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0060] 首先,在常温下,利用高速混合机将 782g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、45g 腰果酚单环环氧、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃,

150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0061] 实施例 3

[0062] 称取以下重量的原料:

[0063] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)767g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)450g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)60g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0064] 聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0065] 首先,在常温下,利用高速混合机将 767g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、60g 腰果酚单环环氧、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0066] 实施例 4

[0067] 称取以下重量的原料:

[0068] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)752g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)450g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)75g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0069] 聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0070] 首先,在常温下,利用高速混合机将 752g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、75g 腰果酚单环环氧、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0071] 对比例 1

[0072] 称取以下重量的原料:

[0073] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)782g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)450g,乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(广州合成实业有限公司)45g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺



胺（深圳市腾龙颜料有限公司）5g，催化剂磷酸三乙酯（苏州诚只成化工）0.6g，熔体增强剂 ZQ-T400（杭州曦茂新材料科技有限公司）23g。

[0074] 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备：

[0075] 首先，在常温下，利用高速混合机将 782g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、45g 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀，得到混合后的物料；然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混（混合后的物料依次经过温度分别为 145℃，150℃，155℃，160℃，155℃，155℃，155℃，150℃的熔融共混区间）后拉条、切粒，得到颗粒状混合树脂；将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理，得到聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0076] 对比例 2

[0077] 称取以下重量的原料：

[0078] 聚碳酸亚丙酯（中国科学院长春应用化学研究所）767g，聚丁二酸丁二醇酯（四川天宇油脂化学有限公司）151g，玉米淀粉（干燥至水分的重量百分含量为 4.1%，诸城兴贸玉米开发有限公司）450g，乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯（广州合成实业有限公司）60g，增塑剂乙酰化柠檬酸（宁波市华迅化工有限公司）53g，润滑剂乙撑双油酸酰胺（深圳市腾龙颜料有限公司）5g，催化剂磷酸三乙酯（苏州诚只成化工）0.6g，熔体增强剂 ZQ-T400（杭州曦茂新材料科技有限公司）23g。

[0079] 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备：

[0080] 首先，在常温下，利用高速混合机将 767g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、60g 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀，得到混合后的物料；然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混（混合后的物料依次经过温度分别为 145℃，150℃，155℃，160℃，155℃，155℃，155℃，150℃的熔融共混区间）后拉条、切粒，得到颗粒状混合树脂；将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理，得到聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0081] 对比例 3

[0082] 称取以下重量的原料：

[0083] 聚碳酸亚丙酯（中国科学院长春应用化学研究所）752g，聚丁二酸丁二醇酯（四川天宇油脂化学有限公司）151g，玉米淀粉（干燥至水分的重量百分含量为 4.1%，诸城兴贸玉米开发有限公司）450g，乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯（广州合成实业有限公司）75g，增塑剂乙酰化柠檬酸（宁波市华迅化工有限公司）53g，润滑剂乙撑双油酸酰胺（深圳市腾龙颜料有限公司）5g，催化剂磷酸三乙酯（苏州诚只成化工）0.6g，熔体增强剂 ZQ-T400（杭州曦茂新材料科技有限公司）23g。

[0084] 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备：

[0085] 首先，在常温下，利用高速混合机将 752g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、75g 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯、450g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀，得到混合后的物料；然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混（混合后的物料依次经过温度分别为 145℃，150℃，155℃，160℃，155℃，155℃，155℃，150℃的熔融共混区

间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为40:1。

[0086] 对比例4

[0087] 称取以下重量的原料:

[0088] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)827g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)450g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0089] 聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0090] 首先,在常温下,利用高速混合机将827g聚碳酸亚丙酯、75g腰果酚单环环氧、450g玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为145℃,150℃,155℃,160℃,155℃,155℃,155℃,150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为40:1。

[0091] 将上述实施例1~4得到的聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料和对比例1~4得到的可降解复合材料分别加入至注塑机中注塑成型,得到拉伸样条和弯曲样条,其中,注塑区温度155℃,模板区温度45℃,按照GB1040-2006和ISO179-1:98进行拉伸和缺口冲击强度的测试,其测试结果如表1所示。

[0092] 表1

[0093]

测试指标	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	对比 例1	对比 例2	对比 例3	对比 例4
断裂伸长率(%)	1.7	2.5	2.7	3.4	1.9	2.2	3	1.2
拉伸强度(MPa)	41	44	45	48	41	39	42	33
缺口冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	3.3	3.9	4.2	4.9	3.3	3.9	4.1	2.8

[0094] 由表1可知,通过实施例1~4与对比例4相比,可知聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯与天然淀粉在酚类环氧化合物作用下,体现出良好的相容性,添加酚类环氧化合物可促使聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯、酚类环氧化合物以及天然淀粉之间特殊的分子结构组合在一起,从而提高聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的机械性能。通过实施例2、3、4与对比例1、2、3相比,酚类环氧化合物采用腰果酚环氧对比增韧剂采用乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯,在添加了特定含量的增塑剂、润滑剂、催化剂以及熔体增强剂,使得本发明聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物

降解复合材料中各组分能够更好地相容在一起,在各组分的共同作用下,该聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料能够体现出更加优异的力学性能。

[0095] 实施例 5

[0096] 称取以下重量的原料:

[0097] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)652g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)550g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)75g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0098] 聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0099] 首先,在常温下,利用高速混合机将 652g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、75g 腰果酚单环环氧、550g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0100] 实施例 6

[0101] 称取以下重量的原料:

[0102] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)552g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)650g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)75g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公司)23g。

[0103] 聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料的制备:

[0104] 首先,在常温下,利用高速混合机将 552g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、75g 腰果酚单环环氧、650g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0105] 实施例 7

[0106] 称取以下重量的原料:

[0107] 聚碳酸亚丙酯(中国科学院长春应用化学研究所)452g,聚丁二酸丁二醇酯(四川天宇油脂化学有限公司)151g,玉米淀粉(干燥至水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)750g,腰果酚单环环氧(阿拉丁试剂)75g,增塑剂乙酰化柠檬酸(宁波市华迅化工有限公司)53g,润滑剂乙撑双油酸酰胺(深圳市腾龙颜料有限公司)5g,催化剂磷酸三乙酯(苏州诚只成化工)0.6g,熔体增强剂 ZQ-T400(杭州曦茂新材料科技有限公

司) 23g。

[0108] 聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料的制备：

[0109] 首先,在常温下,利用高速混合机将 452g 聚碳酸亚丙酯、151g 聚丁二酸丁二醇酯、75g 腰果酚单环环氧、750g 玉米淀粉和其他试剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 155℃, 155℃, 155℃, 150℃的熔融共混区间)后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉全生物降解复合材料粒料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0110] 将实施例 5 ~ 7 得到的聚碳酸亚丙酯 / 聚丁二酸丁二醇酯 / 淀粉可降解复合材料得到的可降解复合材料分别加入至注塑机中注塑成型,得到拉伸样条和弯曲样条,其中,注塑区温度 155℃,模板区温度 45℃,按照 GB1040-2006 和 ISO179-1:98 进行拉伸性能和缺口冲击强度的测试,其测试结果如表 2 所示。

[0111] 表 2

[0112]

测试指标	实施例 5	实施例 6	实施例 7
断裂伸长率 (%)	2.3	1.6	1.4
拉伸强度 (MPa)	42	38	35
缺口冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	3.9	3.1	2.4