



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107488298 A

(43)申请公布日 2017.12.19

(21)申请号 201710875112.5 *C08K 5/098*(2006.01)  
(22)申请日 2017.09.25 *C08K 3/28*(2006.01)  
(71)申请人 李顺华 *C08K 5/092*(2006.01)  
地址 610000 四川省成都市高新区科华南 *C08J 3/22*(2006.01)  
路339号明宇大厦17楼妙顺环保 *A01G 13/02*(2006.01)  
(72)发明人 李顺华  
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
代理人 赵青朵  
(51) Int. Cl.  
*C08L 23/08*(2006.01)  
*C08L 3/04*(2006.01)  
*C08L 23/06*(2006.01)  
*C08K 13/02*(2006.01)  
*C08K 3/22*(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种生物基全降解塑料母料、其制备方法和应用

(57)摘要

本申请提供了一种生物基全降解塑料母料、其制备方法和应用,该生物基全降解塑料母料由混合料通过挤出造粒制得,所述混合料包括:憎水改性淀粉、基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂;所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%。本发明改性淀粉具有明显憎水性,可提高淀粉与要降解的塑料聚合物的相容性,从而提高降解塑料中的生物质碳含量,有效降低生产加工成本。本发明生物基母料中添加氧化降解添加剂和生物降解助剂,具有多重降解作用,优于现有淀粉母料,应用广泛。

1. 一种生物基全降解塑料母料,由混合料通过挤出造粒制得,所述混合料包括:憎水改性淀粉、基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂;

所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%。

2. 根据权利要求1所述的生物基全降解塑料母料,其特征在于,所述基体树脂选自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的生物基全降解塑料母料,其特征在于,所述憎水改性淀粉由原淀粉与改性剂反应制得,所述改性剂选自金属脂肪酸盐、脂肪酸和金属酸酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的生物基全降解塑料母料,其特征在于,所述原淀粉选自玉米淀粉、马铃薯淀粉和红薯淀粉中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的生物基全降解塑料母料,其特征在于,所述氧化降解添加剂由包括纳米过渡金属无机物、过渡金属盐和塑料基体的物料制成。

6. 根据权利要求1所述的生物基全降解塑料母料,其特征在于,所述生物降解助剂选自多元有机酸。

7. 一种生物基全降解塑料母料的制备方法,包括以下步骤:

A) 将基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂混合,然后加入憎水改性淀粉,得到混合料;所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%;

B) 将所述混合料进行挤出造粒,得到生物基全降解塑料母料。

8. 如权利要求1~6中任一项所述的生物基全降解塑料母料在制备可降解塑料中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述生物基全降解塑料母料相对于可降解塑料的添加量为25~60wt%。

## 一种生物基全降解塑料母料、其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及淀粉母料技术领域,尤其涉及一种生物基全降解塑料母料、其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着塑料用量的不断增大,废弃塑料也日益增多,特别是地膜、一次性餐盒等塑料产品的使用对环境造成了严重的污染问题。为解决塑料废弃物对环境的污染问题,生物降解塑料得到了广泛的研究。从降解机理来说,当前研究的生物降解塑料主要分为可完全生物降解塑料和不完全生物降解塑料。可完全生物降解塑料为最终分解成水和二氧化碳等无机物的高分子材料,但是这类降解塑料存在加工困难、耐水性差和加工成本较高等问题,目前难以产业化推广和应用。而不完全生物降解塑料主要是指在通用塑料如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)等中,通过共混或接枝混入一定量的(10%~30%)具有生物降解性的物质。

[0003] 当前,淀粉基塑料已成为降解塑料中发展得较快、产量较大的一种。因为淀粉具有如下优势:相对于石油树脂,淀粉价格便宜,能从一定程度上降低塑料的成本;淀粉含量高的农作物,如玉米、马铃薯等产量非常丰富,且它们可再生。淀粉在各种环境中都具备完全的生物降解能力,塑料中的淀粉分子降解或灰化后,形成二氧化碳和水,不会对土壤或空气产生污染。总之,淀粉基降解塑料能有效地解决塑料废弃物对环境的污染,是今后塑料发展的方向之一。

[0004] 淀粉填充型塑料也被称为生物破坏型塑料,主要是指淀粉作为填充剂,与PE、PP等通用塑料共混;最早的淀粉填充型塑料使用原淀粉与通用塑料共混。随着研究的不断深入,研究者开始将淀粉改性后与增容剂及助容剂等共混制成淀粉母料,再与通用塑料共混。淀粉填充型塑料中的淀粉添加量一般在30%左右,制造成本较高。并且,其中淀粉母料混入了塑料,其降解性也有待进一步改进。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本申请的目的在于提供一种生物基全降解塑料母料、其制备方法和应用,本发明提供的生物基母料具有更好的降解性能,应用于塑料制品中可实现塑料的完全降解,并且生产加工成本较低,易于推广和应用。

[0006] 本发明提供一种生物基全降解塑料母料,由混合料通过挤出造粒制得,所述混合料包括:憎水改性淀粉、基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂;

[0007] 所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%。

[0008] 优选地,所述基体树脂选自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯中的一种或多种。

[0009] 优选地,所述憎水改性淀粉由原淀粉与改性剂反应制得,所述改性剂选自金属脂肪酸盐、脂肪酸和金属酸酯中的一种或多种。

[0010] 优选地,所述原淀粉选自玉米淀粉、马铃薯淀粉和红薯淀粉中的一种或多种。

[0011] 优选地,所述氧化降解添加剂由包括纳米过渡金属无机物、过渡金属盐和塑料基体的物料制成。

[0012] 优选地,所述生物降解助剂选自多元有机酸。进一步优选地,所述生物降解助剂选自1,3-丙二胺四乙酸(PDTA)、柠檬酸、乳酸、琥珀酸、富马酸、苹果酸、奎宁酸和草酸中的一种或几种。

[0013] 本发明提供一种生物基全降解塑料母料的制备方法,包括以下步骤:

[0014] A) 将基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂混合,然后加入憎水改性淀粉,得到混合料;所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%;

[0015] B) 将所述混合料进行挤出造粒,得到生物基全降解塑料母料。

[0016] 本发明提供如上文所述的生物基全降解塑料母料在制备可降解塑料中的应用。

[0017] 优选地,所述生物基全降解塑料母料相对于可降解塑料的添加量为25~60wt%。

[0018] 与现有技术相比,本发明提供的生物基全降解塑料母料以憎水改性淀粉为生物活性降解物质,辅助添加适量的氧化降解添加剂和生物降解助剂。在本发明中,改性淀粉表现出明显的憎水性,可提高淀粉与要降解的塑料聚合物之间的相容性,从而提高降解塑料中的生物质碳含量,有效降低生产加工成本,具有很强的使用价值。本发明在生物基母料中添加一定量的氧化降解添加剂和生物降解助剂,使得该母料具有多重降解作用,能够完全降解,在降解性能方面优于现有其他淀粉母料。

[0019] 将本发明所述生物基母料添加到普通塑料中,可实现普通塑料的完全降解。同时,通过调控母料中淀粉、氧化降解添加剂和生物降解助剂的重量比例,可以控制降解塑料的降解速度,克服了普通淀粉基塑料不能完全降解的问题以及完全生物降解塑料加工复杂、成本高、不易推广的弊端。本发明该生物基母料添加到塑料中制备的降解塑料可应用于地膜、购物袋、垃圾袋、一次性餐盒等,具有广泛的应用前景。

## 具体实施方式

[0020] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0021] 本发明提供了一种生物基全降解塑料母料,由混合料通过挤出造粒制得,所述混合料包括:憎水改性淀粉、基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂;所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%。

[0022] 本发明提供的生物基母料具有更好的降解性能,应用于塑料制品中可实现塑料的

完全降解,对环境无污染;并且生产加工成本较低,易于产业化推广和应用。

[0023] 本发明提供的生物基全降解塑料母料采用包括淀粉类物质、基体树脂等的混合料,通过挤出造粒制得。所述基体树脂优选选自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯中的一种或多种,起到载体树脂的作用。本发明对所述基体树脂的来源没有特殊限制,可以采用市售产品,如常用聚乙烯材料,重均分子量范围50000~250000,熔融指数0.5g/10min~5g/10min。

[0024] 本发明所述生物基母料以改性后的淀粉作为生物活性降解物质,所述改性后的淀粉具有憎水性,可提高淀粉与要降解的塑料之间的相容性。即,所述混合料包括憎水改性淀粉;并且所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40)。在本发明的实施例中,所述憎水改性淀粉的添加量为60~80%,优选为65~80%;基体树脂为20~40%,优选为20~30%。

[0025] 本发明对所述憎水改性淀粉的来源没有特殊限制,可以采用羟基氢取代度 $\geq 30\%$ 或HLB值 $\leq 6$ 的淀粉类市售产品。在本发明的优选实施例中,所述憎水改性淀粉由原淀粉与改性剂反应制得;其中,所述原淀粉优选选自玉米淀粉、马铃薯淀粉和红薯淀粉中的一种或多种。在本发明中,所述改性剂可选自金属脂肪酸盐、脂肪酸和金属酸酯中的一种或多种。所述的金属脂肪酸盐如硬脂酸盐,包括硬脂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸镁中的一种或多种,添加比例可为1~3%;金属酸酯类包括铝酸酯和钛酸酯中的一种或多种,添加比例可为1~3%;脂肪酸优选为硬脂酸、油酸和月桂酸中的一种或多种,添加比例可为1~3%。本发明实施例优选同时添加三种不同种类的改性剂,对原淀粉进行改性处理;该处理过程中的反应条件可为120~190℃的温度下,混合搅拌15~50min,得到上述的憎水改性淀粉。

[0026] 本发明制备生物基母料的混合料包括氧化降解添加剂和生物降解助剂;本发明所谓的氧化降解是在光、热或氧等环境条件中通过氧化降解,使普通塑料如聚烯烃的分子量降低到1万以下的亲水性低聚物或小分子的过程。所述生物降解助剂是促进已发生氧化降解的小分子量的聚合物链段,被微生物利用并逐步进行生物降解。本发明实施例在生物基母料中添加不同比例的纳米级氧化降解添加剂和生物降解助剂,通过自然界中光、热的作用,将母料中大分子量的聚乙烯等基体树脂氧化降解为小分子量亲水性低聚物或小分子,再由土壤中常见的微生物降解为水、二氧化碳和腐殖质被作物利用,对环境无二次污染。

[0027] 在本发明中,所述氧化降解添加剂为基体树脂和憎水改性淀粉总质量的1~20%,优选为5~20%;如添加量过多,则影响母料加工及其综合性能。在本发明的实施例中,所述氧化降解添加剂由包括纳米过渡金属无机物、过渡金属盐和塑料基体的物料制成。

[0028] 在本发明的实施例中,所述氧化降解添加剂包括纳米过渡金属无机物,其为紫外光催化降解成分,颗粒直径可在5nm~900nm之间。所述纳米过渡金属无机物优选自纳米过渡金属氧化物或纳米过渡金属硫化物,更优选为纳米TiO<sub>2</sub>、纳米ZnO、纳米ZnS、纳米CdS和纳米PbS中的一种无机物或多种形成的混合物或复合物(如Ti<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>2x+y</sub>,其中的x、y和2x+y为原子比),最优选为纳米TiO<sub>2</sub>。所述氧化降解添加剂优选包括0.1wt%~10wt%的纳米过渡金属无机物,更优选包括1wt%~8wt%的纳米过渡金属无机物。

[0029] 所述氧化降解添加剂可包括过渡金属盐,其为可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分。所述过渡金属盐中的过渡金属优选自钴、铁、钒、锰、铈或锌;即,所述过渡金属盐包括铁、钴、钒、锰、铈、锌等的水溶性有机酸盐或无机酸盐。在本发明的实施例中,所述过渡

金属盐可选自铁、钴、钒、锰、铈或锌的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐或乙酰丙酮盐,如甲酸铁、乙酸铁、硝酸铁、硝酸钴、硫酸铁、硫酸二铵铁、乙酰丙酮铁、氯化铁等。所述氧化降解添加剂优选包括1wt%~10wt%的过渡金属盐,更优选包括3wt%~8wt%的过渡金属盐。

[0030] 所述氧化降解添加剂包括余量的塑料基体,优选自聚烯烃、聚苯胺或聚酯,更优选为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯中的一种或多种,最优选为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚氯乙烯。本发明优选采用含有聚烯烃的氧化降解添加剂,其与地膜材料的相容性更好,利于应用。本发明对所述塑料基体的来源等没有特殊限制,采用市售产品即可。

[0031] 本发明实施例可将上述纳米过渡金属无机物、过渡金属盐和塑料基体混合,经挤出造粒,得到氧化降解添加剂。其中,所述混合优选在高速搅拌机中进行,搅拌的时间一般为1分钟~3分钟。本发明实施例可采用双螺杆造粒机组进行挤出造粒;各挤出区段的温度一般为50℃~250℃,挤出转数可为25转/分~450转/分。

[0032] 本发明对所述氧化降解添加剂的来源没有特殊限制,可以采用市售产品。本发明实施例制备得到的氧化降解添加剂可以称为纳米生态降解母料;本发明实施例可以采用山东天壮环保科技有限公司的型号为EBP-1203、EBP-1204或EBP-1205的纳米生态降解母料。具体地,氧化降解添加剂EBP-1203的具体成分及质量分数占比为:线性低密度聚乙烯树脂90%、纳米TiO<sub>2</sub> 3%、纳米ZnO 3%、硝酸钴4%;氧化降解添加剂EBP-1204的具体成分及质量分数占比为:线性低密度聚乙烯树脂91%、纳米TiO<sub>2</sub> 4%、癸酸钴5%;氧化降解添加剂EBP-1205的具体成分及质量分数占比为:线性低密度聚乙烯树脂90%、纳米TiO<sub>2</sub> 2%、癸酸钴4%、硬脂酸铁4%。

[0033] 所述生物降解助剂可包括多元有机酸,其为助氧化降解成分,用量可为添加剂总重量的1%~10%,优选为3%~8%。所述多元有机酸优选为1,3-丙二胺四乙酸(PDTA)、酒石酸、富马酸、苹果酸和柠檬酸中的一种或多种,更优选为柠檬酸。本发明对所述多元有机酸等的来源没有特殊限制,采用市售产品即可。

[0034] 相应地,本发明提供了一种生物基全降解塑料母料的制备方法,包括以下步骤:

[0035] A) 将基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂混合,然后加入憎水改性淀粉,得到混合料;所述憎水改性淀粉与基体树脂的质量比为(60~80):(20~40);所述氧化降解添加剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~20%;所述生物降解助剂的质量占憎水改性淀粉和基体树脂总质量的1~10%;

[0036] B) 将所述混合料进行挤出造粒,得到生物基全降解塑料母料。

[0037] 在本发明中,所述的基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂,以及憎水改性淀粉等原料的内容与前文所述的内容一致,在此不再赘述。本发明实施例首先对原淀粉改性处理以制备憎水改性淀粉,具体地,将原淀粉固体粉末与改性剂一起投放于高速搅拌机中,搅拌、反应,得到憎水改性淀粉。其中,所述改性剂可选自金属脂肪酸盐、脂肪酸和金属酸酯中的一种或多种,具体种类与反应条件等也与前文所述的内容一致,在此不在一一赘述。改性后的淀粉表现出明显的憎水性,可提高淀粉与高分子聚合物之间的相容性。

[0038] 本发明实施例将基体树脂、氧化降解添加剂和生物降解助剂加入高速搅拌机中,

优选在温度为40~60℃的条件下,混合搅拌5min~20min。混合均匀后,再加入憎水改性淀粉继续混合搅拌,5min~20min后,即可得到混合料。

[0039] 本发明实施例将上述混合料加入到双螺杆挤出机的料斗中,控制挤出机的各段挤出温度,使混合料组分在双螺杆挤出机中共混、熔融,经机头挤出造粒,优选于150~180℃进行挤出造粒,制备得到相应的生物基全降解塑料母料粒料;该母料的粒度范围为每10g降解母料的颗粒数目在200~600个之间。

[0040] 此外,本发明还提供了如上文所述的生物基全降解塑料母料在制备可降解塑料中的应用。

[0041] 将本发明所述生物基母料添加到普通塑料中,可实现普通塑料的完全降解。同时,通过调控母料中淀粉、氧化降解添加剂和生物降解助剂的重量比例,可以控制降解塑料的降解速度,克服了普通淀粉基塑料不能完全降解的问题以及完全生物降解塑料加工复杂、成本高、不易推广的弊端。本发明该生物基母料添加到塑料中制备的降解塑料可应用于地膜、购物袋、垃圾袋、一次性餐盒等,具有广泛的应用前景。

[0042] 在本发明的实施例中,所述生物基全降解塑料母料相对于可降解塑料的添加量为25~60wt%,优选为30~60%,进一步优选为35~55%。与淀粉/生物降解树脂共混型塑料相比,本发明应用该母料具有较低的加工成本,可实现完全降解,此外不改变现有的塑料成型加工工艺,且使用性能上可与普通塑料相媲美,避免了生物降解树脂加工及成型带来的高成本问题。

[0043] 进一步地,本发明还提供了如上文所述的生物基全降解塑料母料在制备地膜中的应用。应用于地膜时,地膜塑料基料优选选自低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP)和聚氯乙烯(PVC)中的一种或多种,更优选为HDPE和LLDPE中的一种或多种。本发明对地膜的制备条件等没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的工艺即可。

[0044] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的生物基全降解塑料母料、其制备方法和应用进行具体地描述。

[0045] 实施例1

[0046] (1) 改性淀粉制备:按照质量配比,将玉米淀粉(济南鸿旭化工有限公司,食品级,含水量≤14%)93%、硬脂酸钙3%、钛酸四丁酯3%和油酸1%加入高速搅拌机中,于130℃下搅拌反应20min,得到憎水改性玉米淀粉,羟基取代度33%。

[0047] (2) 混料:将质量分数35%的聚乙烯树脂(齐鲁石化LLDPE 7042)和氧化降解添加剂EBP-1203(山东天壮环保科技有限公司)、柠檬酸(郑州锦浩化工产品有限公司)在高速搅拌机中,于40℃混合10min后,加入上述改性玉米淀粉65%继续混合10min,得到混合料。其中,氧化降解添加剂的质量占塑料基材和改性淀粉总质量为5%;柠檬酸的质量占塑料基材和改性淀粉总质量为2%。氧化降解添加剂EBP-1203的具体成分及质量分数占比为:线性低密度聚乙烯树脂90%(齐鲁石化7042)、纳米TiO<sub>2</sub> 3%(宣城晶瑞新材料有限公司)、纳米ZnO 3%(山东博奥实业有限公司)、硝酸钴4%(南京细诺化工科技有限公司)。

[0048] (3) 将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中,进行挤出造粒,得到生物基全降解塑料母料,其粒度为每10g降解母料的颗粒数量为150个左右。其中,挤出机的各段温度在150℃,160℃,165℃,165℃,170℃,180℃。

[0049] (4) 将上述方法得到的生物基全降解塑料母料(质量分数为35%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE, 齐鲁石化7042, 质量分数为65%) 在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组), 设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、175℃、175℃、180℃, 经挤出吹塑成均匀膜桶。随后经牵引、分割、卷绕, 得到生物基全降解塑料地膜。

[0050] 将制备的生物基全降解塑料地膜进行性能测试, 结果显示, 在农田覆盖条件下, 经过105天地膜发生了降解, 断裂伸长率由158%降为75%; 经过180天, 地膜完全降解, 农田土壤中无可见塑料留存。

[0051] 实施例2

[0052] (1) 改性淀粉制备: 按照质量配比, 将马铃薯淀粉(济南清岸化工有限公司, 食品级, 含水率 $\leq 18\%$ ) 93%、硬脂酸钙3%、钛酸四丁酯3%和月桂酸1%加入高速搅拌机中, 于160℃下搅拌反应15min, 得到憎水改性马铃薯淀粉, 羟基取代度31%。

[0053] (2) 混料: 将质量分数20%的聚乙烯树脂(齐鲁石化LLDPE 7042)、和氧化降解添加剂EBP-1205(山东天壮环保科技有限公司)和苹果酸(河南中捷化工产品有限公司)在高速搅拌机中, 于50℃混合20min后, 加入上述改性马铃薯淀粉80%继续混合20min, 得到混合料。其中, 氧化降解添加剂的质量占塑料基材和改性淀粉总质量为10%; 苹果酸的质量占塑料基材和改性淀粉总质量为2%。氧化降解添加剂EBP-1205的具体成分及质量分数占比为: 线性低密度聚乙烯树脂90%(齐鲁石化7042)、纳米TiO<sub>2</sub> 2%(宣城晶瑞新材料有限公司)、癸酸钴4%(淄川鲁泰化工有限公司)、硬脂酸铁4%(广东翁江化学试剂有限公司)。

[0054] (3) 将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中, 进行挤出造粒, 得到生物基全降解塑料母料, 其粒度为每10g降解母料的颗粒数量为200个左右。其中, 挤出机的各段温度在150℃, 160℃, 160℃, 165℃, 175℃, 180℃。

[0055] (4) 将上述方法得到的生物基全降解塑料母料(质量分数为40%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE, 齐鲁石化7042, 质量分数为60%) 在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组), 设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、170℃、175℃、180℃, 经挤出吹塑成均匀膜桶。随后经牵引、分割、卷绕, 得到生物基全降解塑料地膜。

[0056] 将制备的生物基全降解塑料地膜进行性能测试, 结果显示, 在农田覆盖条件下, 经过95天地膜发生了降解, 断裂伸长率由160%降为60%; 经过170天, 地膜完全降解, 农田土壤中无可见塑料留存。

[0057] 对比例1

[0058] (1) 混料: 线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE, 齐鲁石化7042), 质量分数85%; 和玉米原淀粉(济南鸿旭化工有限公司, 食品级, 含水量 $\leq 14\%$ ), 质量分数15%; 在高速搅拌机中40℃下搅拌混合, 得到混合料。

[0059] (2) 将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中, 进行挤出造粒, 得到淀粉母料, 粒度为每10g降解母料的颗粒数量为200个左右。其中, 挤出机的各段温度在150℃, 160℃, 165℃, 165℃, 170℃, 180℃。

[0060] (3) 将上述方法得到的淀粉母料(质量分数为35%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE, 齐鲁石化7042, 质量分数为65%) 在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中



(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组),设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、170℃、175℃、180℃,混合料经塑化挤出后,在膨大、牵引过程中出现大量破口,导致吹膜无法完成。

[0061] 对比例2

[0062] (1) 混料:线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE,齐鲁石化7042),质量分数85%;和憎水改性玉米淀粉(实施例1中制得),质量分数15%;在高速搅拌机中40℃下搅拌混合,得到混合料。

[0063] (2) 将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中,进行挤出造粒,得到淀粉母料,粒度为每10g降解母料的颗粒数量为200个左右。其中,挤出机的各段温度在150℃,160℃,165℃,165℃,170℃,180℃。

[0064] (3) 将上述方法得到的淀粉母料(质量分数为35%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE,齐鲁石化7042,质量分数为65%)在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组),设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、175℃、175℃、180℃,经挤出吹塑成均匀膜桶。随后经牵引、分割、卷绕,得到生物基降解塑料地膜。

[0065] 将制备的生物基降解塑料地膜进行性能测试,结果显示,在农田覆盖条件下,经过100天地膜表面出现孔洞和大量地膜残片,分子量测试表明聚乙烯成分未发生降解。

[0066] 对比例3

[0067] (1) 混料:将质量分数20%的聚乙烯树脂(齐鲁石化LLDPE 7042)、氧化降解添加剂EBP-1205在高速搅机中,于50℃混合20min后,加入改性马铃薯淀粉(实施例2制得)80%继续混合20min,得到混合料。其中,氧化降解添加剂的质量占塑料基材和改性淀粉总质量为10%。

[0068] (2) 将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中,进行挤出造粒,得到生物基降解塑料母料,其粒度为每10g降解母料的颗粒数量为200个左右。其中,挤出机的各段温度在150℃,160℃,160℃,165℃,175℃,180℃。

[0069] (3) 将上述方法得到的生物基降解淀粉母料(质量分数为40%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE,齐鲁石化7042,质量分数为60%)在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组),设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、170℃、175℃、180℃,经挤出吹塑成均匀膜桶。随后经牵引、分割、卷绕,得到生物基降解塑料地膜。

[0070] 将制备的生物基降解塑料地膜进行性能测试,结果显示,农田覆盖条件下,经过95天地膜发生了降解,断裂伸长率由165%降为80%;经过175天,地膜降解为粉末,分子量测试表明重均分子量降为1万以下,说明地膜样品未发生有效生物降解。

[0071] 对比例4

[0072] (1) 混料:将质量分数20%的聚乙烯树脂(齐鲁石化LLDPE 7042)和苹果酸(河南中捷化工产品有限公司)在高速搅机中,于50℃混合20min后,加入改性马铃薯淀粉(实施例2制得)80%继续混合20min,得到混合料。其中,苹果酸的质量占塑料基材和改性淀粉总质量为5%。

[0073] (2) 将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中,进行挤出造

粒,得到生物基降解塑料母料,其粒度为每10g降解母料的颗粒数量为200个左右。其中,挤出机的各段温度在150℃,160℃,160℃,165℃,175℃,180℃。

[0074] (3)将上述方法得到的生物基降解塑料母料(质量分数为35%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE,齐鲁石化7042,质量分数为65%)在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组),设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、170℃、175℃、180℃,经挤出吹塑成均匀膜桶。随后经牵引、分割、卷绕,得到生物基降解塑料地膜。

[0075] 将制备的生物基降解地膜进行性能测试,结果显示,农田覆盖条件下,经过95天地膜按地膜试样出现破损,大量地膜残片残留在土壤中,分子量测试表明其聚乙烯成分未发生有效降解,重均分子量降低不明显。

[0076] 对比例5

[0077] (1)混料:将质量分数35%的聚乙烯树脂(齐鲁石化LLDPE 7042)和氧化降解添加剂EBP-1203、柠檬酸(郑州锦浩化工产品有限公司)在高速搅机中,于40℃混合10min后,加入原玉米淀粉65%继续混合10min,得到混合料。其中,氧化降解添加剂的质量占塑料基材和原玉米淀粉总质量为5%;柠檬酸的质量占塑料基材和原淀粉总质量为2%。

[0078] (3)将上述步骤中混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中的料斗中,进行挤出造粒,得到生物基全降解塑料母料,其粒度为每10g降解母料的颗粒数量为150个左右。其中,挤出机的各段温度在150℃,160℃,165℃,165℃,170℃,180℃。

[0079] (4)将上述方法得到的生物基全降解塑料母料(质量分数为35%)和线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE,齐鲁石化7042,质量分数为65%)在高速搅拌机中混合均匀后导入吹膜机料斗中(浙江东风塑料机械厂SJ-50型高低压吹膜机组),设定吹膜机五个加热段的温度分别为150℃、160℃、175℃、175℃、180℃,混合料经塑化挤出后,在膨大、牵引过程中出现大量破口,导致吹膜无法完成。

[0080] 由以上实施例可知,本发明采用憎水改性淀粉,可提高淀粉与要降解的塑料聚合物之间的相容性,从而提高降解塑料中的生物质碳含量,有效降低生产加工成本。本发明在生物基母料中添加一定量的氧化降解添加剂和生物降解助剂,使得该母料具有多重降解作用,在降解性能方面优于现有其他淀粉母料。将本发明所述生物基母料添加到普通塑料中,可实现普通塑料的完全降解。同时,通过调控母料中淀粉和氧化降解添加剂、生物降解助剂的重量比例,可以控制降解塑料的降解速度,克服了普通淀粉基塑料不能完全降解的问题以及完全生物降解塑料加工复杂、成本高、不易推广的弊端。本发明该母料可应用于地膜、购物袋、垃圾袋、一次性餐盒等,具有广泛的市场应用前景。