



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103044719 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201210555162. 2

(22) 申请日 2012. 12. 19

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

(72) 发明人 张水洞 殷悦

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 杨晓松

(51) Int. Cl.

C08L 3/10(2006. 01)

C08L 9/02(2006. 01)

C08L 75/04(2006. 01)

C08L 33/00(2006. 01)

C08K 5/00(2006. 01)

C08K 5/053(2006. 01)

C08K 5/098(2006. 01)

C08K 5/20(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102585485 A, 2012. 07. 18,

CN 102121199 A, 2011. 07. 13,

CN 102066474 A, 2011. 05. 18,

CN 101932646 A, 2010. 12. 29,

CN 1800249 A, 2006. 07. 12,

CN 101712775 A, 2010. 05. 26,

CN 101353400 A, 2009. 01. 28,

WO 2011/117549 A1, 2011. 09. 29,

KR 10-2009-0112103 A, 2009. 10. 28,

JP 特开 2006-37316 A, 2006. 02. 09,

审查员 薛发珍

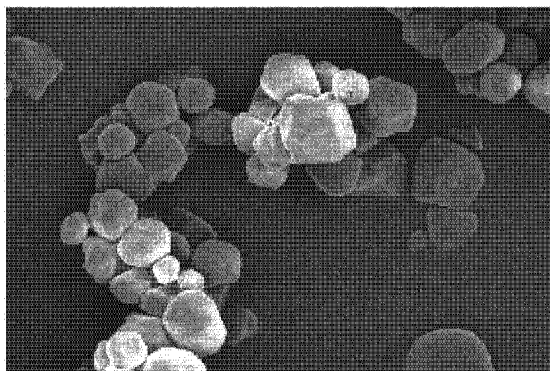
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料及其制备方法,热塑性淀粉塑料各组分及其重量百分比如下:氧化淀粉 65~80%,弹性粒子 2.5~25%,增塑剂 0.1~15%,润滑剂 0.1~5%;其制备方法是先将氧化淀粉和弹性粒子共混混合,再离心分离后洗涤烘干,经过粉碎后得到目数大于 50 目的弹性粒子-氧化淀粉包覆材料并与增塑剂、润滑剂进行机械混合,最后采用挤出机进行挤出造粒。本热塑性淀粉塑料具有良好的疏水性能,其表面接触角由纯的淀粉的 37.5° 上升到 108°,提升了近 3 倍,表面接触角大于 90°,实现了热塑性淀粉塑料疏水性的目的。



1. 一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,其特征在于,热塑性淀粉塑料中各组分及其重量百分比如下:

氧化淀粉:65~80%,

弹性粒子:2.5~25%,

增塑剂:0.1~15%,

润滑剂:0.1~5%;

所述弹性粒子为弹性粒子乳液,具体为丁腈橡胶乳液、聚氨酯乳液或丙烯酸树脂乳液中的一种或多种的组合;

所述氧化淀粉的原淀粉为绿豆淀粉、藕淀粉、菱角淀粉、马铃薯淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉、红苕淀粉、小麦淀粉、稻米淀粉或豌豆淀粉中的一种,氧化淀粉中的羰基含量为20%~40%;

所述弹性粒子乳液状中,弹性粒子的质量浓度为10~55%。

2. 根据权利要求1所述一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,其特征在于,所述增塑剂为多羟基小分子极性增塑剂,具体为乙二醇、丙三醇或山梨醇中的一种或多种的组合。

3. 根据权利要求2所述一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,其特征在于,所述增塑剂的含水率为0.5~20%;增塑剂在热塑性淀粉塑料中的重量百分比为5~10%。

4. 根据权利要求1所述一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,其特征在于,所述增塑剂为柠檬酸三苯酯衍生物。

5. 根据权利要求4所述一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,其特征在于,所述增塑剂的含水率为0.5~2%,增塑剂在热塑性淀粉塑料中的重量百分比为5~10%。

6. 根据权利要求1所述一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,其特征在于,所述润滑剂为液体石蜡、固体石蜡、氯化石蜡、硬脂酸锌或脂肪酰胺中的一种或多种的组合。

7. 用于权利要求1~6任一项所述具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按照热塑性淀粉塑料配方中各组分的重量百分比,称取相应重量的氧化淀粉、弹性粒子、增塑剂和润滑剂;

(2) 先将氧化淀粉和弹性粒子混合,并放入高速混合设备进行搅拌共混15~80分钟;再离心分离,经过水洗后,进行真空烘干,烘干温度为35~65℃,然后经过高速粉碎机粉碎,得到目数大于50目的弹性粒子-氧化淀粉包覆材料;

(3) 将弹性粒子-氧化淀粉包覆材料、增塑剂和润滑剂进行机械混合,然后采用挤出机进行挤出造粒,加工温度为100℃~180℃;

其中,高速混合设备是转速为600~1400rpm的高速混合机,进行离心分离的设备是分离因子大于600的高速离心机;挤出机为单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。

## 一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生物降解塑料领域,特别涉及一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 热塑性淀粉塑料可完全生物降解,并且由于具有价格低廉、来源丰富、易改性处理等优点而倍受关注。20 世纪 80 年代以来,随着淀粉降解塑料研究和开发工作的蓬勃发展,人们对淀粉的理化改性、热塑行为、机械性能的研究取得较大的突破。国内外已有多种类型的淀粉生物降解塑料问世,但是其机械性能呈现脆性并且受环境湿度影响大,严重限制了热塑性淀粉塑料的应用。化学改性包括对淀粉进行酯化、醚化以及氧化反应等:随着羟基被酯键、醚键替代或者被氧化成醛、酮,淀粉分子内和分子间的氢键作用力下降,疏水性能提高,热塑性淀粉的耐水性明显提高。物理改性则包括与疏水材料进行共混挤出,或者表面疏水化改性,以提高其耐水性。

[0003] 研究发现,随着醛、酮含量的增加,热塑性氧化淀粉的疏水性能有明显的提高。目前,申请号为 200810017406.5 的发明专利申请公开了一种疏水化热塑性淀粉的制备方法,申请号为 200810017407.X 的发明专利公开了一种聚酰胺多胺/淀粉共混物的疏水化方法,申请号为 200810017408.4 的发明专利申请公开了一种用烯基琥珀酸酐制备疏水化热塑性淀粉的方法,这几种方法都是具有疏水性淀粉的制备方法,但是在其制备过程中,由于原淀粉存在着较强的氢键作用力,并且分子结构呈现极性性能,因此表现出强烈的吸水性能,经过酯化改性的淀粉难以塑化,流动性差,因此实际过程中采用螺杆挤出难以实施。此外,这几种方法添加的酯化反应物成本较高,并且引入新的化学残留物,降低淀粉塑料的使用领域。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,应用于生物降解领域时,可有效降低塑料对于环境的污染以及石油产品的依赖,实现绿色化学、可再生资源充分利用的目的。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案为:一种具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料,热塑性淀粉塑料中各组分及其重量百分比如下:

[0007] 氧化淀粉:65~80%,

[0008] 弹性粒子:2.5~25%,

[0009] 增塑剂:0.1~15%,

[0010] 润滑剂:0.1~5%。

[0011] 所述氧化淀粉为绿豆淀粉、藕淀粉、菱角淀粉、马铃薯淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉、红苕淀粉、小麦淀粉、稻米淀粉或豌豆淀粉中的一种,氧化淀粉中的羰基含量为 20%~

40%。

[0012] 所述弹性粒子为弹性粒子乳液,具体为丁腈橡胶乳液、聚氨酯乳液或丙烯酸树脂乳液中的一种或多种的组合。

[0013] 所述弹性粒子乳液中,弹性粒子的质量浓度为 10 ~ 55%;弹性粒子乳液在热塑性淀粉塑料中的重量百分比为 10 ~ 20%。

[0014] 根据实际的生产条件及工艺需求,增塑剂可采用单一类型的增塑剂,也可采用多种类型的增塑剂相结合使用:

[0015] (1) 所述增塑剂为多羟基小分子极性增塑剂,具体为甲酰胺、尿素、乙二醇、丙三醇、山梨醇或聚戊四醇中的一种或多种的组合。

[0016] 所述增塑剂的含水率为 0.5 ~ 20%;增塑剂在热塑性淀粉塑料中的重量百分比为 5 ~ 10%。

[0017] (2) 所述增塑剂为柠檬酸三苯酯衍生物,具体为环氧大豆油或蓖麻油中的一种或两种的组合。

[0018] 所述增塑剂的含水率为 0.5 ~ 2%,增塑剂在热塑性淀粉塑料中的重量百分比为 5 ~ 10%。

[0019] 所述润滑剂为液体石蜡、固体石蜡、氯化石蜡、硬脂酸锌、乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)、乙撑双油酸酰胺(E-BO)、脂肪酰胺或油酰胺中的一种或多种的组合。

[0020] 用于上述具有高疏水性能的热塑性淀粉塑料的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 按照热塑性淀粉塑料配方中各组分的重量百分比,称取相应重量的氧化淀粉、弹性粒子、增塑剂和润滑剂;

[0022] (2) 先将氧化淀粉和弹性粒子混合,并放入高速混合设备进行搅拌共混 15 ~ 80 分钟;再离心分离,经过水洗后,进行真空烘干,烘干温度为 35 ~ 65℃,然后经过高速粉碎机粉碎,得到目数大于 50 目的弹性粒子-氧化淀粉包覆材料;

[0023] (3) 将弹性粒子-氧化淀粉包覆材料、增塑剂和润滑剂进行机械混合,然后采用挤出机进行挤出造粒,加工温度为 100℃ ~ 180℃;

[0024] 其中,高速混合设备是转速为 600 ~ 1400rpm 的高速混合机,进行离心分离的设备是分离因子大于 600 的高速离心机;挤出机为单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。

[0025] 本发明相对于现有技术,具有以下有益效果:

[0026] 1、本热塑性淀粉塑料具有良好的疏水性能:

[0027] 本热塑性淀粉塑料的制备方法是先对淀粉进行氧化改性,将淀粉分子链羟基部分氧化为疏水的羰基,提高了其疏水性能;然后采用丁腈橡胶、PU 以及丙烯酸树脂乳液对氧化淀粉乳液进行外包覆,使得淀粉分子羟基能进一步与外界隔绝,从而提高其疏水性能。采用该方法制备得到的疏水性淀粉,其表面接触角由纯的淀粉的 37.5° 上升到 108°,提升了近 3 倍,表面接触角大于 90°,实现了热塑性淀粉塑料疏水性的目的。

[0028] 2、本热塑性淀粉塑料与其他材料有良好的相容性:

[0029] 本热塑性淀粉塑料采用丁腈橡胶、PU 以及丙烯酸树脂乳液等弹性粒子对氧化淀粉乳液进行外包覆后,引入的弹性粒子,提高了热塑性淀粉与 TPU, PLA 等全生物降解材料的相容性,提高两相的界面层厚度,从而提高其机械性能。

[0030] 3、本热塑性淀粉塑料的制备方法简单,绿色环保,不添加任何有毒有害的物质,在

制备过程不产生任何有毒有害的物质,制备过程只需要采用塑料普通塑炼机组进行组合即可,生产流程短,产量高。制得的热塑性淀粉塑料用于生物降解领域中,可有效降低塑料对于环境的污染以及石油产品的依赖,实现绿色化学、可再生资源充分利用的目的。

### 附图说明

- [0031] 图 1 为对比例 1 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0032] 图 2 为对比例 2 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0033] 图 3 为对比例 3 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0034] 图 4 为对比例 4 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0035] 图 5 为对比例 5 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0036] 图 6 为实施例 1 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0037] 图 7 为实施例 2 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0038] 图 8 为实施例 3 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0039] 图 9 为实施例 4 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0040] 图 10 为实施例 5 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0041] 图 11 为实施例 6 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0042] 图 12 为实施例 7 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0043] 图 13 为实施例 8 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0044] 图 14 为实施例 9 制得的热塑性淀粉塑料的表面接触角视图。  
[0045] 图 15 为对比例 1 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0046] 图 16 为对比例 3 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0047] 图 17 为对比例 4 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0048] 图 18 为实施例 1 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0049] 图 19 为实施例 3 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0050] 图 20 为实施例 4 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0051] 图 21 为实施例 5 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0052] 图 22 为实施例 6 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。  
[0053] 图 23 为实施例 7 制得的热塑性淀粉塑料中淀粉颗粒的微观结构视图。

### 具体实施方式

- [0054] 下面结合实施例,对本发明作进一步的详细说明,但本发明的实施方式不限于此。  
[0055] 以下各对比例为传统热塑性淀粉样品及其制备方法,各实施例为本热塑性淀粉样品及其制备方法。  
[0056] 将以下各对比例及实施例所制得的热塑性淀粉样品制成标准样条时,将各样品在温度 110 ~ 160℃、压力 5 ~ 10MPa 的条件下采用平板硫化机压延成标准样条,即热塑性淀粉塑料薄片。对各样条进行吸水性测试和表面接触角测试,测试方法具体为:  
[0057] 吸水性测试:先称取得到的热塑性淀粉塑料薄片 ( $M_0$ ),然后平铺放置于相对湿度 100% 的密封体系中,温度为 30℃,14 天后取出测定薄片的重量 ( $M_1$ )。按照下面公式计算热塑性氧化淀粉复合材料的吸湿率:

[0058] 吸水率 (%) =  $(M_1 - M_0) / M_0 \times 100\%$  ;

[0059] 其中,  $M_1$ 为吸收水分后样品的质量,  $M_0$ 为干燥样品的质量, 取 3 次实验结果的平均值作为实验值。

[0060] 表面接触角测试: 经过得到的热塑性淀粉塑料薄片在德国 DataPhysics 公司的 OCA40 Micro 光学视频接触角测量仪上进行接触角测定, 以水为分析液, 通过显微镜镜头与相机获得液滴与样品接触时候的外形图像, 数字图像处理和内置算法计算得到液滴的接触角, 取 3 次实验结果的平均值作为实验值。

[0061] 对比例 1

[0062] 取玉米淀粉 65 份、丙三醇 30 份、水 5 份、硬脂酸锌 2 份、液体石蜡 3 份, 将其混合均匀后, 采用双螺杆挤出, 挤出机的长径比为 40 : 1, 挤出温度为 150 ~ 185℃, 螺杆转速 100r/min, 制得热塑性淀粉样品, 采用平板硫化机压延得到测试的标准样条, 测试其吸水率以及表面接触角, 取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 1 所示, 其中淀粉颗粒的微观结构如图 15 所示。

[0063] 对比例 2

[0064] 取 30 份玉米淀粉在机械搅拌作用下加入 100 份水中, 形成均匀的乳液, 而后加入 30 份 PU 乳液 (其中固体含量为 38%), 在 25℃ 的温度下高速搅拌 60 分钟后离心分离, 得到的固体在 80℃ 的温度下烘干 24 小时, 高速粉碎后, 得到目数不低于 50 目的玉米淀粉 / 弹性粒子复合材料。取粉碎后的玉米淀粉 / 弹性粒子复合材料 65 份, 与丙三醇 30 份、硬脂酸锌 2 份、液体石蜡 3 份混合均匀后, 采用双螺杆挤出, 挤出机的长径比为 40 : 1, 挤出温度为 150 ~ 185℃, 螺杆转速 100r/min, 制得热塑性淀粉样品, 采用平板硫化机压延得到测试的标准样条, 测试其吸水率以及表面接触角, 取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 2 所示。

[0065] 对比例 3

[0066] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉, 其羰基含量为 20%。取氧化淀粉 80 份、丙三醇 15 份、硬脂酸锌 2 份、石蜡油 3 份混合均匀后, 采用双螺杆挤出, 挤出机的长径比为 40 : 1, 挤出温度为 100 ~ 145℃, 螺杆转速 100r/min, 制得热塑性淀粉样品, 采用平板硫化机压延得到测试的标准样条, 测试其吸水率以及表面接触角, 取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 3 所示, 其中淀粉颗粒的微观结构如图 16 所示。

[0067] 对比例 4

[0068] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉, 其羰基含量为 30%。取氧化淀粉 80 份、丙三醇 15 份、硬脂酸锌 2 份、石蜡油 3 份混合均匀后, 采用双螺杆挤出, 挤出机的长径比为 40 : 1, 挤出温度为 100 ~ 145℃, 螺杆转速 100r/min, 制得热塑性淀粉样品, 采用平板硫化机压延得到测试的标准样条, 测试其吸水率以及表面接触角, 取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 4 所示, 其中淀粉颗粒的微观结构如图 17 所示。

[0069] 对比例 5

[0070] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉, 其羰基含量为 40%。取氧化淀粉 80 份、丙三醇 15 份、硬脂酸锌 2 份、石蜡油 3 份混合均匀后,

采用双螺杆挤出,挤出机的长径比为 40 :1,挤出温度为 100 ~ 145℃,螺杆转速 100r/min,制得热塑性淀粉样品,采用平板硫化机压延得到测试的标准样条,测试其吸水率以及表面接触角,取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 5 所示。

#### [0071] 实施例 1

[0072] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉,其羰基含量为 35%。取 100 份羰基含量 35%的氧化淀粉,分散在 233 份水中,高速搅拌形成后浓度为 30%的乳液后,加入 15 份丁腈橡胶乳液,高速搅拌 1 小时后,采用高速离心分离,用水(可采用工业水)洗涤 3 次,放入真空烘箱中烘干 24 小时,得到氧化淀粉/弹性粒子复合材料样品;高速粉碎后,得到目数不低于 50 目的氧化淀粉/弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉/弹性粒子复合材料 75 份,与丙三醇 20 份、硬脂酸锌 2 份、液体石蜡 3 份混合均匀后,采用双螺杆挤出,挤出机的长径比为 40 :1,挤出温度为 100 ~ 155℃,螺杆转速 100r/min,制得热塑性淀粉样品,采用平板硫化机压延得到测试的标准样条,测试其吸水率以及表面接触角,取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 6 所示,其中淀粉颗粒的微观结构如图 18 所示。

#### [0073] 实施例 2

[0074] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉,其羰基含量为 35%,取 100 份羰基含量 35%的氧化淀粉,分散在 233 份水中,高速搅拌形成后浓度为 30%的乳液后,加入 20 份 PU 乳液,高速搅拌 1 小时后,采用高速离心分离,用水(可采用工业水)洗涤 3 次,放入真空烘箱中烘干 24 小时,得到氧化淀粉/弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后,得到目数不低于 50 目的氧化淀粉/弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉/弹性粒子复合材料 80 份,与丙三醇 15 份,硬脂酸锌 1 份、液体石蜡 4 份混合均匀后,采用双螺杆挤出,挤出机的长径比为 40 :1,挤出温度为 100 ~ 155℃,螺杆转速 100r/min,制得热塑性淀粉样品,采用平板硫化机压延得到测试的标准样条,测试其吸水率以及表面接触角,取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 7 所示。

#### [0075] 实施例 3

[0076] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉,其羰基含量为 35%,取 100 份羰基含量 35%的氧化淀粉,分散在 233 份水中,高速搅拌形成后浓度为 30%的乳液后,加入 5 份丁腈橡胶乳液,高速搅拌 1 小时后,采用高速离心分离,用水(可采用工业水)洗涤 3 次,放入真空烘箱中烘干 24 小时,得到氧化淀粉/弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后,得到目数不低于 50 目的氧化淀粉/弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉/弹性粒子复合材料 80 份,与甲酰胺 15 份、硬脂酸锌 0.5 份、液体石蜡 2 份、蓖麻油 2.5 份混合均匀后,采用双螺杆挤出,挤出机的长径比为 40 :1,挤出温度为 105 ~ 155℃,螺杆转速 100r/min,制得热塑性淀粉样品,采用平板硫化机压延得到测试的标准样条,测试其吸水率以及表面接触角,取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 8 所示,其中淀粉颗粒的微观结构如图 19 所示。

#### [0077] 实施例 4

[0078] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉,其羰基含量为 35%,取 100 份羰基含量 35%的氧化淀粉,分散在 233 份水中,高速搅拌形成后浓度为 30%的乳液后,加入 25 份丁腈橡胶乳液,高速搅拌 1 小时后,采用高速离心分离,用

水（可采用工业水）洗涤 3 次，放入真空烘箱中烘干 24 小时，得到氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后，得到目数不低于 50 目的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料 85 份，与山梨醇 10 份、硬脂酸锌 1 份、液体石蜡 2 份、蓖麻油 2 份混合均匀后，采用双螺杆挤出，挤出机的长径比为 40 :1，挤出温度为 105 ~ 155℃，螺杆转速 100r/min，制得热塑性淀粉样品，采用平板硫化机压延得到测试的标准样条，测试其吸水率以及表面接触角，取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 9 所示，其中淀粉颗粒的微观结构如图 20 所示。

#### [0079] 实施例 5

[0080] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉，其羰基含量为 30%，取 100 份羰基含量 30% 的氧化淀粉，分散在 233 份水中，高速搅拌形成后浓度为 30% 的乳液后，加入 18 份 PU 乳液，高速搅拌 1 小时后，采用高速离心分离，用水（可采用工业水）洗涤 3 次，放入真空烘箱中烘干 24 小时，得到氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后，得到目数不低于 50 目的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料 77 份，与山梨醇 5 份、乙二醇 8 份、丙三醇 5 份、乙撑双硬脂酸酰胺 1 份、液体石蜡 4 份混合均匀后，采用双螺杆挤出，挤出机的长径比为 40 :1，挤出温度为 105 ~ 155℃，螺杆转速 100r/min，制得热塑性淀粉样品，采用平板硫化机压延得到测试的标准样条，测试其吸水率以及表面接触角，取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 10 所示，其中淀粉颗粒的微观结构如图 21 所示。

#### [0081] 实施例 6

[0082] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉，其羰基含量为 25%，取 100 份羰基含量 25% 的氧化淀粉，分散在 233 份水中，高速搅拌形成后浓度为 30% 的乳液后，加入 25 份 PU 乳液，高速搅拌 70 分钟后，采用高速离心分离，用水（可采用工业水）洗涤 3 次，放入真空烘箱中烘干 24 小时，得到氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后，得到目数不低于 50 目的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料 80 份，丙三醇 7.5 份、聚戊四醇 3.5 份、乙撑双油酸酰胺 1 份、液体石蜡 4 份以及蓖麻油 4 份混合均匀后，采用双螺杆挤出，挤出机的长径比为 40 :1，挤出温度为 105 ~ 155℃，螺杆转速 100r/min，制得热塑性淀粉样品，采用平板硫化机压延得到测试的标准样条，测试其吸水率以及表面接触角，取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 11 所示，其中淀粉颗粒的微观结构如图 22 所示。

#### [0083] 实施例 7

[0084] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉，其羰基含量为 25%，取 100 份羰基含量 25% 的氧化淀粉，分散在 233 份水中，高速搅拌形成后浓度为 30% 的乳液后，加入 5 份 PU 乳液，5 份丁腈橡胶乳液后高速搅拌 80 分钟后，采用高速离心分离，用水（可采用工业水）洗涤 3 次，放入真空烘箱中烘干 24 小时，得到氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后，得到目数不低于 50 目的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉 / 弹性粒子复合材料 70 份，丙三醇 25 份、乙撑双油酸酰胺 1 份、液体石蜡 4 份以及环氧大豆油 5 份混合均匀后，采用双螺杆挤出，挤出机的长径比为 40 :1，挤出温度为 105 ~ 155℃，螺杆转速 100r/min，制得热塑性淀粉样品，采用平板硫化机压延得到测试的标准样条，测试其吸水率以及表面接触角，取其数据作为对比。得到的热塑性淀



粉塑料的表面接触角如图 12 所示,其中淀粉颗粒的微观结构如图 23 所示。

[0085] 实施例 8

[0086] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉,其羰基含量为 25%,取 100 份羰基含量 25%的氧化淀粉,分散在 233 份水中,高速搅拌形成后浓度为 30%的乳液后,加入 10 份丙烯酸树脂乳液,5 份 PU 乳液后高速搅拌 75 分钟后,采用高速离心分离,用水(可采用工业水)洗涤 3 次,放入真空烘箱中烘干 24 小时,得到氧化淀粉/弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后,得到目数不低于 50 目的氧化淀粉/弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉/弹性粒子复合材料 70 份,与丙三醇 25 份、硬脂酸锌 1 份、油酰胺 1 份、液体石蜡 3 份混合均匀后,采用双螺杆挤出,挤出机的长径比为 40 :1,挤出温度为 105 ~ 155℃,螺杆转速 100r/min,制得热塑性淀粉样品,采用平板硫化机压延得到测试的标准样条,测试其吸水率以及表面接触角,取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 13 所示。

[0087] 实施例 9

[0088] 按照申请号为 200710050652.6 的发明专利申请所公开的方法制备氧化淀粉,其羰基含量为 25%,取 100 份羰基含量 25%的氧化淀粉,分散在 233 份水中,高速搅拌形成后浓度为 30%的乳液后,加入 22 份丙烯酸树脂乳液,3 份丁腈橡胶乳液后高速搅拌 65 分钟后,采用高速离心分离,用水(可采用工业水)洗涤 3 次,放入真空烘箱中烘干 24 小时,得到氧化淀粉/弹性粒子复合材料样品。高速粉碎后,得到目数不低于 50 目的氧化淀粉/弹性粒子复合材料。取粉碎后的氧化淀粉/弹性粒子复合材料 80 份,与丙三醇 9 份、柠檬酸三苯酯 6 份、硬脂酸锌 1 份、乙撑双硬脂酸酰胺 1 份、液体石蜡 3 份混合均匀后,采用双螺杆挤出,挤出机的长径比为 40 :1,挤出温度为 105 ~ 155℃,螺杆转速 100r/min,制得热塑性淀粉样品,采用平板硫化机压延得到测试的标准样条,测试其吸水率以及表面接触角,取其数据作为对比。得到的热塑性淀粉塑料的表面接触角如图 14 所示。

[0089] 将上述各对比例及实施例所测试得到吸水率以及表面接触角的数据进行对比,本热塑性淀粉塑料与传统热塑性淀粉塑料相比较,其吸水率更低,而表面接触角则更高。具体如下表所示:

[0090]

样品编号	吸水率 (%)	表面接触角 (°)	样品编号	吸水率 (%)	表面接触角 (°)
对比例 1	41.6	38.4	实施例 3	12.8	82.3
对比例 2	29.3	59.2	实施例 4	9.6	110.4
对比例 3	18.1	64.4	实施例 5	10.3	95
对比例 4	16.5	74.3	实施例 6	8.8	101.7
对比例 5	15.8	72.2	实施例 7	13.6	92.7
实施例 1	11.6	94.9	实施例 8	12.7	95.7

实施例 2	10.2	97	实施例 9	10.2	106.2
-------	------	----	-------	------	-------

[0091] 如上所述,便可较好地实现本发明,上述实施例仅为本发明的较佳实施例,并非用来限定本发明的实施范围;即凡依本发明内容所作的均等变化与修饰,都为本发明权利要求所要求保护的范围内所涵盖。

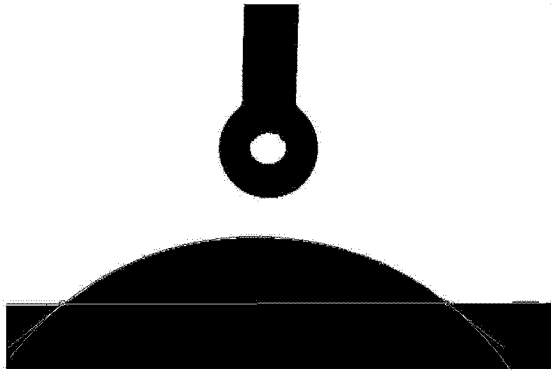


图 1

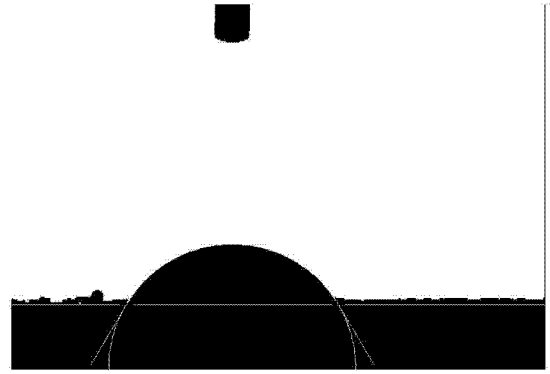


图 2

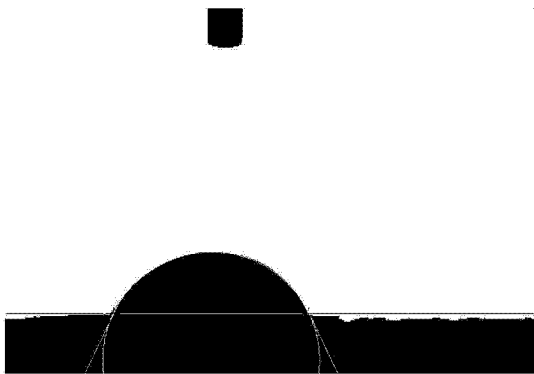


图 3

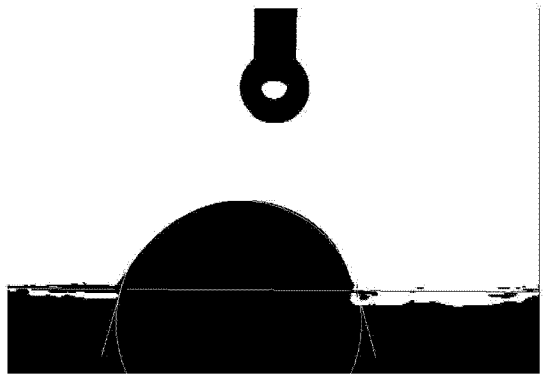


图 4

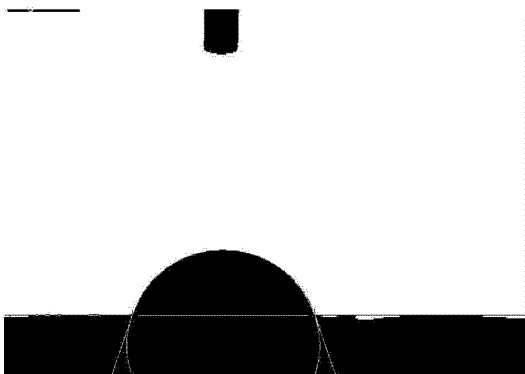


图 5

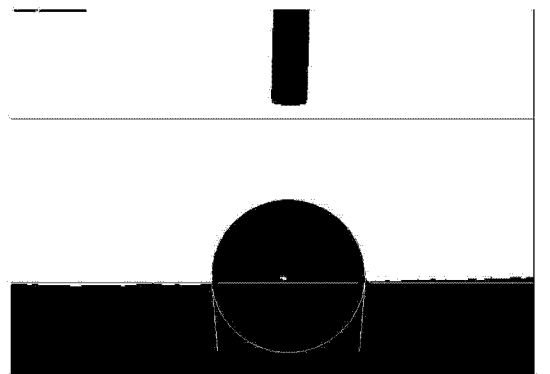


图 6

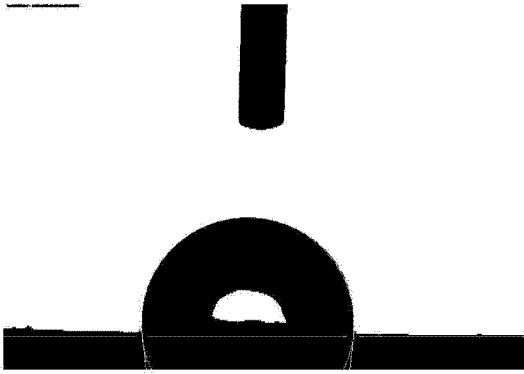


图 7

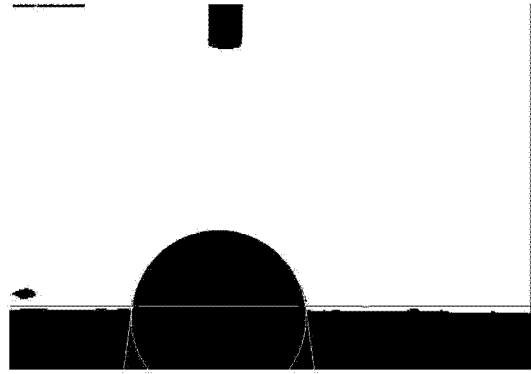


图 8

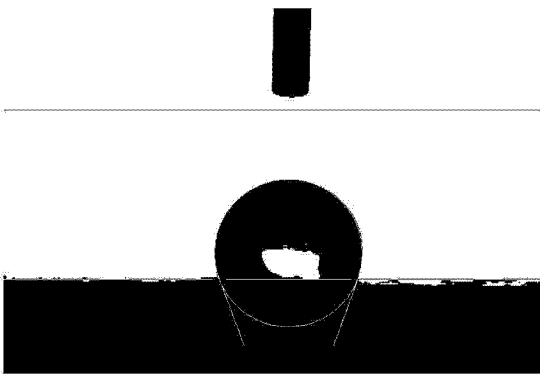


图 9

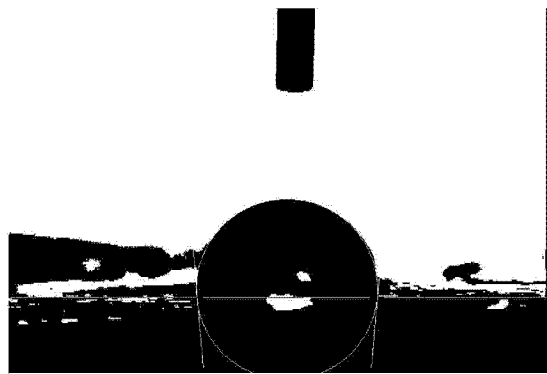


图 10

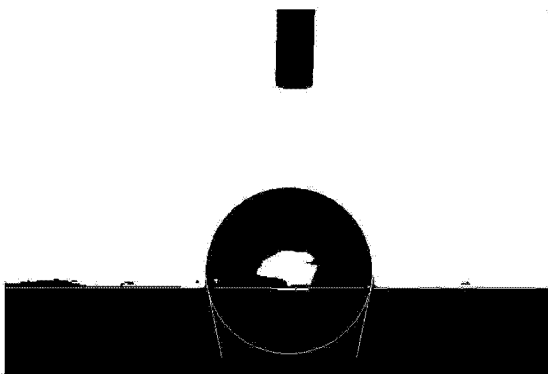


图 11

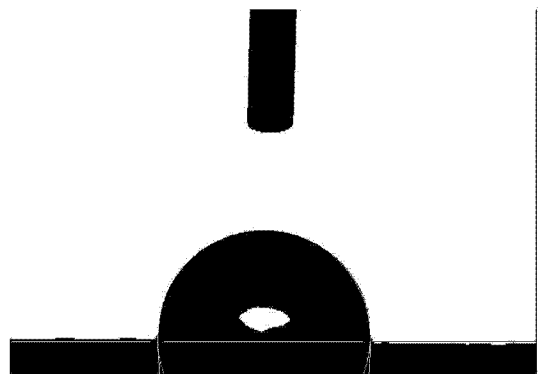


图 12

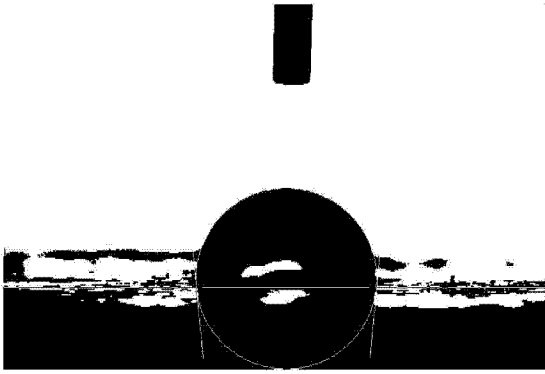


图 13

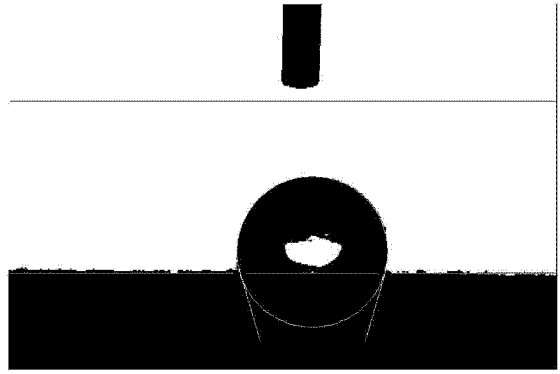


图 14

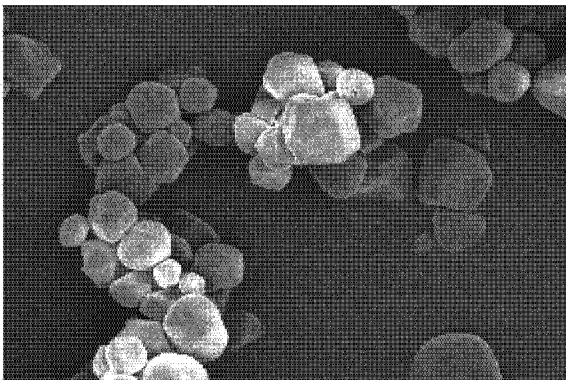


图 15

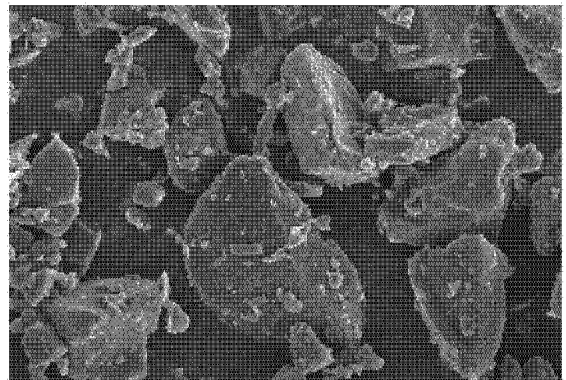


图 16

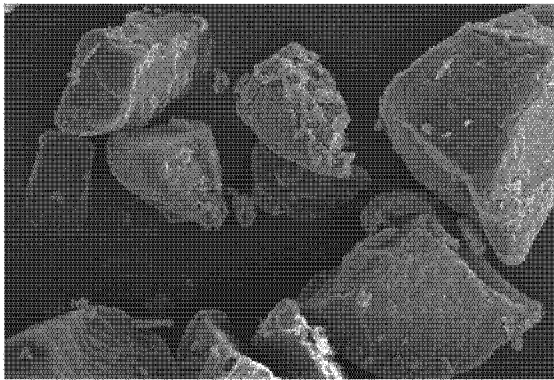


图 17

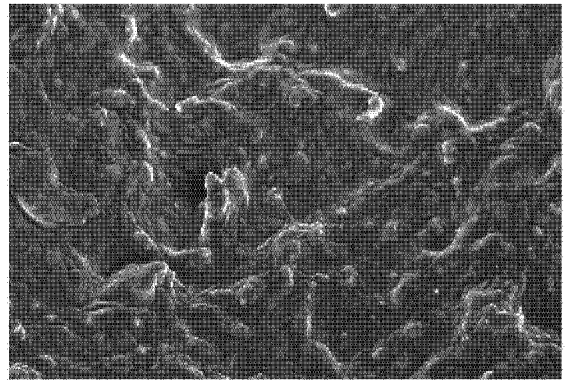


图 18

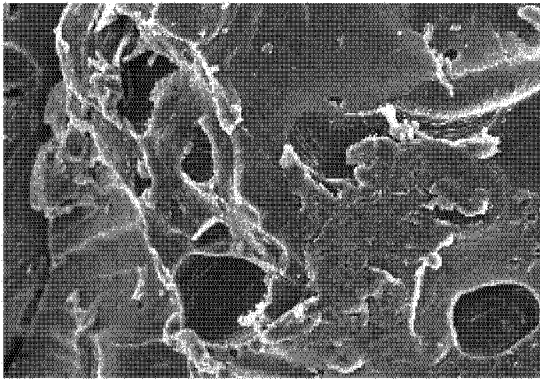


图 19

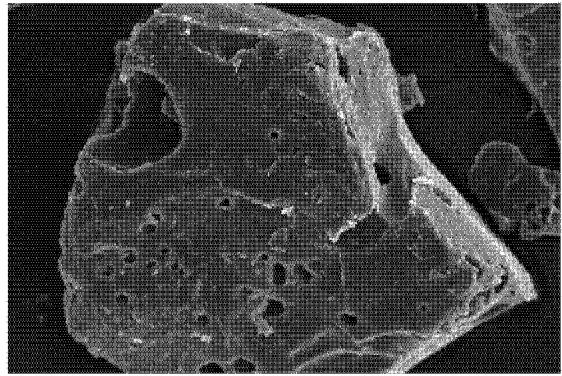


图 20

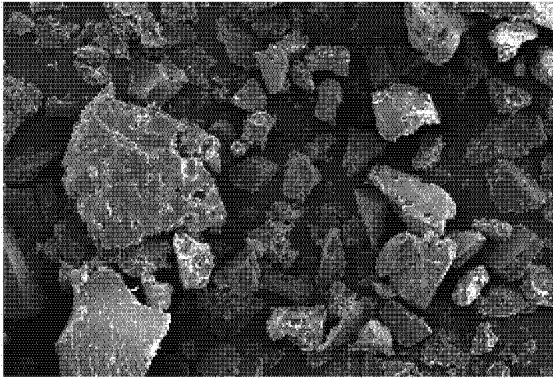


图 21

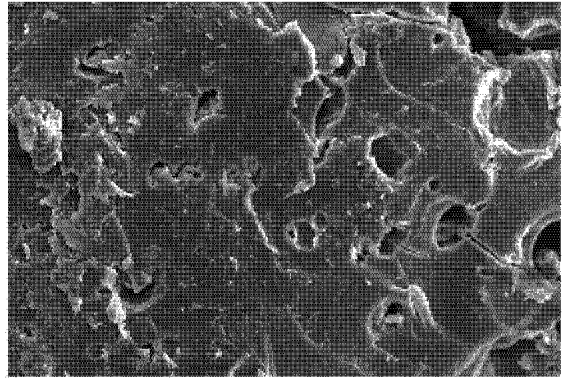


图 22

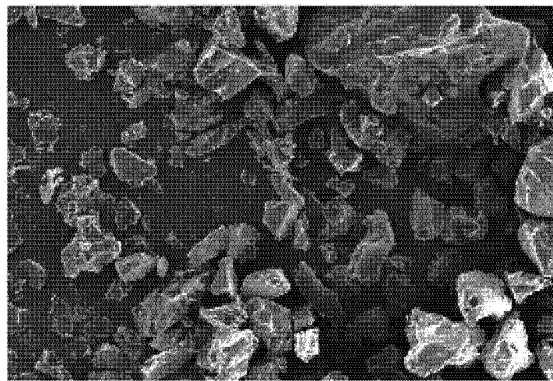


图 23