



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103435981 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201310338187. 1

C08K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 06

C08K 3/26 (2006. 01)

(71) 申请人 东莞市鑫海环保材料有限公司

地址 523000 广东省东莞市厚街镇白濠工业
区深溪路 17 号一楼

(72) 发明人 杨海全

(74) 专利代理机构 广州市一新专利商标事务所
有限公司 44220

代理人 傅俊朝

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 3/02 (2006. 01)

C08L 67/04 (2006. 01)

C08K 5/1515 (2006. 01)

C08K 5/524 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种全生物降解薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全生物降解薄膜的制备方法,以为聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、淀粉为基材,以聚ε己内酯(PCL)、环氧大豆油为(ESO)、亚磷酸二烷基酯为增塑剂,以蒙脱土或者是碳酸钙,滑石粉等为无机填料。在双螺杆中改性造粒,再将改性后的树脂加入吹膜机吹膜,最终可得到一种全生物降解的薄膜。本发明所公开的方法生产出的全生物降解薄膜物理特性较好,可直接制成薄膜袋,可作为日用包装膜,马甲袋、食品包装袋等使用,其制备方法,工艺简单,易于控制,适合工业化大生产,而且,该方法生产出的薄膜袋强度高,使用后可 100% 生物降解,易于处理,减少了环境污染。

1. 一种全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:以聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、淀粉为基材,以聚 ϵ 己内酯、环氧大豆油、亚磷酸二烷基酯为增塑剂,以蒙脱土或者是碳酸钙、滑石粉为无机填料,在双螺杆的作用下形成共聚物,各原料组分的重量份数分别为:

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯	40—90 份
淀粉	1—30 份
聚 ϵ 己内酯	1—5 份
环氧大豆油	1—10 份
亚磷酸二烷基酯	1—10 份
无机填料	0—10 份。

2. 根据权利要求 1 所述的全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:所述聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯的重均分子量在 10—20 万之间,熔融指数在 3—20 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:所述聚 ϵ 己内酯的重均分子量在 10000—100000 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:所述环氧大豆油的环氧值 $\geq 6.0\%$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:其生产步骤为:

(1)、按照比例称取各种原材料的重量;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,高速混合 10—20 分钟至均匀;原材料加入顺序依次为粉体、液体料、颗粒料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180 $^{\circ}\text{C}$,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入干燥机中充分干燥至含水量 $\leq 500\text{ppm}$;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180 $^{\circ}\text{C}$,最终得到可全生物降解的薄膜。

6. 根据权利要求 5 所述的全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:采用双螺杆挤出机成型过程中,螺杆转速为 50—500RPM,螺杆的长径比为 25:1—55:1 之间。

一种全生物降解薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,具体涉及一种以 PBAT 和淀粉为基材的薄膜级树脂改性和薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 最近 100 年来,随着高分子材料技术的发展,塑料工业从无到有,从小到大,全世界的塑料消费也越来越多。据统计,2011 年,全球塑料的使用量已经达到了近 2 亿吨的规模。但塑料飞速发展的同时,也带来了两个严重的问题:第一、大量的塑料废弃物给环境带来了难以承受污染,白色污染问题困扰全球;第二、塑料产品在生产和废弃后处理的过程中,产生了大量的二氧化碳排放。

[0003] 在包装材料领域,PBAT(聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯)是最具商业开发价值的生物可降解塑料,目前,正在使用的包装类生物可降解塑料中,有接近 60% 是 PBAT 为基材的各类改性材料。巨大市场需求,导致世界各国争相研发、投资,加速了其商业化进程。毫无疑问,生物可降解产业是一个具高成长性和关系环保、减排的战略行业。

[0004] PBAT 具有优越的物理特性和降解性,但普通的 PBAT 也存在着断裂伸长率低,成本过高,降解速度太慢等缺陷,影响了其在市场上的接受度。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种具有拉升强度高、弹性模量好、具有较好的断裂伸长率、可全生物降解薄膜的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:一种全生物降解薄膜的制备方法,其特征在于:以聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、淀粉为基材,以聚 ϵ -己内酯(PCL)、环氧大豆油(ESO)、亚磷酸二羟基酯为增塑剂,以蒙脱土或者是碳酸钙、滑石粉为无机填料,在双螺杆的作用下形成共聚物,各原料组分的重量份数分别为:

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯	40—90 份
淀粉	1—30 份
聚 ϵ -己内酯	1—5 份
环氧大豆油	1—10 份
亚磷酸二羟基酯	1—10 份
无机填料	0—10 份

优选地,所述聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯的重均分子量在 10—20 万之间,熔融指数在 3—20 之间。

[0007] 优选地,所述聚 ϵ -己内酯的重均分子量在 10000—100000 之间。

[0008] 优选地,所述环氧大豆油的环氧值 $\geq 6.0\%$ 。

[0009] 所述薄膜的生产步骤为:

(1)、按照比例称取各种原材料的重量;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,高速混合 10—20 分钟至均匀;原材料加入顺序依次为粉体、液体料、颗粒料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入干燥机中充分干燥至含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终得到可全生物降解的薄膜。

[0010] 优选地,采用双螺杆挤出机成型过程中,螺杆转速为 50—500RPM,螺杆的长径比为 25:1—55:1 之间。

[0011] 本发明通过以 PBAT、淀粉为基材,以聚 ϵ 己内酯(PCL)、环氧大豆油为(ESO),以蒙脱土或者是碳酸钙、滑石粉为无机填料,经双螺杆改性造粒,再将改性后的树脂加入吹膜机吹膜,最终得到可全生物降解的薄膜。这种薄膜具有拉升强度高、弹性模量好、断裂伸长率好等优点。且由于加入了淀粉、无机填料等成本较低的组份,大幅度地降低了生产成本,更易为市场所接受。

具体实施方式

[0012] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明:

实施例 1:

(1)、称取 PBAT 40 份、淀粉 30 份、PCL 10 份、环氧大豆油 10 份、滑石粉 10 份;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,加入的顺序依次为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT;混料速度开至高速,高速混合 15 分钟左右即可出料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中,温度设置为 80℃,真空袋保持 0.01MPa,干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终可得到一种全生物降解的薄膜。

实施例 2:

(1)、称取 PBAT 50 份、淀粉 30 份、PCL 10 份、环氧大豆油 10 份、滑石粉 0 份;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,加入的先后顺序为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT;混料速度开至高速,高速混合 15 分钟左右即可出料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中,温度设置为 80℃,真空袋保持 0.01MPa,干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终可得到一种全生物降解的薄膜。

实施例 3:

(1)、称取 PBAT 55 份、淀粉 30 份、PCL 5 份,环氧大豆油 10 份,滑石粉 0 份;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,加入的先后顺序为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT ;混料速度开至高速,高速混合 15 分钟左右即可出料。

[0013] (3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中,温度设置为 80℃,真空袋保持 0.01MPa,干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终可得到一种全生物降解的薄膜。

实施例 4:

(1)、称取 PBAT 60 份、淀粉 25 份、PCL 5 份、环氧大豆油 8 份、滑石粉 2 份;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,加入的先后顺序为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT ;混料速度开至高速,高速混合 15 分钟左右即可出料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中,温度设置为 80℃,真空袋保持 0.01MPa,干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终可得到一种全生物降解的薄膜。

[0014] 实施例 5:

(1)、称取 PBAT 65 份、淀粉 20 份、PCL 5 份、环氧大豆油 6 份、滑石粉 4 份;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,加入的先后顺序为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT ;混料速度开至高速,高速混合 15 分钟左右即可出料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中,温度设置为 80℃,真空袋保持 0.01MPa,干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终可得到一种全生物降解的薄膜。

实施例 6:

(1)、称取 PBAT 70 份、淀粉 25 份、PCL 4 份、环氧大豆油 6 份、滑石粉 4 份;

(2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中,加入的先后顺序为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT ;混料速度开至高速,高速混合 15 分钟左右即可出料;

(3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中,设置好双螺杆挤出机的各温区,操作温度为 100—180℃,经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂;

(4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中,温度设置为 80℃,真空袋保持 0.01MPa,干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 \leq 500ppm;

(5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜,吹膜机各温区操作温度为 100—180℃,最终可得到一种全生物降解的薄膜。

实施例 7:

- (1)、称取 PBAT 60 份、淀粉 20 份、PCL 5 份、环氧大豆油 5 份、滑石粉 10 份；
- (2)、将各原材料按照一定的顺序加入高速混料机中，加入的先后顺序为淀粉、滑石粉、PCL、环氧大豆油为、PBAT；混料速度开至高速，高速混合 15 分钟左右即可出料；
- (3)、将混合好的原料加入到双螺杆挤出机的料斗中，设置好双螺杆挤出机的各温区，操作温度为 100—180℃，经过拉条切粒后可得到 PBAT 改性树脂；
- (4)、将 PBAT 改性树脂放入真空耙式干燥机中，温度设置为 80℃，真空袋保持 0.01MPa，干燥 4 小时左右即可干燥至树脂含水量 ≤ 500ppm；
- (5)、将干燥后的 PBAT 改性树脂放入吹膜机中吹膜，吹膜机各温区操作温度为 100—180℃，最终可得到一种全生物降解的薄膜。

[0015] 表 1：实施例 1—7 各组份所制备材料的性能：

成分(重量份数)	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7
PBAT	40	50	55	60	65	70	60
淀粉	30	30	30	25	20	25	20
PCL	10	10	5	5	5	5	5
ESO	10	10	10	8	6	6	5
滑石粉	10	0	0	2	4	4	10
拉伸强度	1.2Mpa	1.5Mpa	2.7Mpa	2.1Mpa	2.7Mpa	2.1Mpa	2.9Mpa
断裂伸长率	97%	271%	199%	172%	173%	231%	139%

从上表可以看出，随着 PBAT 在材料中的百分比增加，材料的柔拉伸强度呈现上升趋势，断裂伸长率变化与 PBAT 的含量变化关联度不大，但断裂伸长率的变化与滑石粉的比列呈现反比，而环氧大豆油的加入量可以对淀粉进行塑化，加入量与淀粉含量成正比，PCL 则可以增加膜的光滑度和成膜性。