



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109575540 A

(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201811455579.5

(22)申请日 2018.11.30

(71)申请人 深圳市裕同包装科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市宝安区石岩街道水田社区石环路1号A栋,B栋,C栋,E栋,H栋,J栋,G栋

(72)发明人 韩国程 俞朝晖 陈广学 廖立瑜 郭蕊

(74)专利代理机构 深圳市精英专利事务所
44242

代理人 李巍

(51)Int.Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08L 99/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种酒糟聚乳酸全降解复合材料、制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种酒糟聚乳酸全降解复合材料、制备方法及应用,涉及降解材料技术领域。所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料及其制备方法,按重量份计,该复合材料包括以下组分:白酒酒糟5~40份,聚乳酸50~90份,环保增塑剂5~10份,抗氧化剂0.1~0.5份。本发明还提出上述和酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。本发明利用酒糟作为填料制备可降解复合材料,可代替淀粉、竹纤维等农作物、森林资源,提高白酒副产物的使用率,制备方法简单,酒糟原料只需经过干燥、粉碎等简单预处理工艺,制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料可用于酒包装(包装袋及内托),形成白酒产业资源循环利用的示范效应。

1. 一种酒糟聚乳酸全降解复合材料,其特征在于,按重量份计,包括以下组分:干燥的酒糟5~40份,聚乳酸50~90份,环保增塑剂5~10份,抗氧化剂0.1~0.5份。

2. 如权利要求1所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料,其特征在于,所述酒糟为多粮型白酒酒糟和/或单粮型白酒酒糟。

3. 如权利要求1所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料,其特征在于,所述环保增塑剂,为甘油、柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三己酯中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料,其特征在于,所述抗氧化剂,为抗氧化剂1010或抗氧化剂2246。

5. 如权利要求1-4任一项所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。

6. 一种如权利要求1-4任一项所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

S1,按比例将干燥后的酒糟与环保增塑剂混合均匀,得到预混料;

S2,按比例将抗氧化剂以及聚乳酸加入所述预混料,分散混匀,得到共混料;

S3,将所述共混料在140-180℃下进行共挤切粒,经冷却切粒,即为所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料。

7. 如权利要求6所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S1之前还包括,将酒糟于50-70℃下干燥后过60-100目筛。

8. 如权利要求6所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2之前还包括,将聚乳酸于50-70℃下干燥处理。

一种酒糟聚乳酸全降解复合材料、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及可降解高分子材料成型加工技术领域,尤其涉及一种酒糟聚乳酸全降解复合材料、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 目前可降解、绿色、环保包装材料越来越受到广大消费者的重视,也是未来可持续性发展、解决日渐加重的资源与环境矛盾的必经之路。越来越多的材料被发掘出可用于制备生物降解材料,例如:

[0003] 发明专利CN103254591B公开了酒糟/PBS复合材料及其制备,然而所用的基体材料PBS,产量较低,价格较高,不适合大规模推广应用,且该复合材料用于钽废液吸附,无法体现酒糟在白酒产业循环利用的价值。

[0004] 发明专利CN106317809B公开了一种生物基可降解阻燃聚乳酸工程材料及其制备方法,其由聚乳酸、经表面处理的白酒酒糟和高分子型含磷阻燃剂熔融混合而成,酒糟需要经过过去离子水中,搅拌、抽滤、水洗、烘干、过筛等多步处理,工艺复杂;而且该材料作为阻燃工程材料使用,需要较高的加工温度(170~190℃),能耗高。

[0005] 发明专利CN201710022473.5公开了一种可生物降解利用的花盆材料及其制备方法,由聚乳酸,酒糟,轻质碳酸钙,柠檬酸三丁酯,硅烷偶联剂制成。由于使用了无机填料活性轻质碳酸钙,需要额外使用硅烷偶联剂增强填料与聚乳酸树脂基体的界面结合力,增加了成本;采用所有原料和助剂一次性投料的共混方式,不利于助剂发挥作用;且对聚乳酸进行了特殊处理,在使用过程中能保持其性能而不降解,导致生物降解利用度低。

[0006] 再如,发明专利CN201810444029.7公开了一种可生物降解利用的塑料包装袋材料及其制备方法,由聚乙烯醇、酒糟、一水合柠檬酸、甘油、蒸馏水组成,采用液相成膜的制备方法,生产效率较低;然而,聚乙烯醇耐水性较差,材料强度较低,通常只用于制作膜袋产品。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是如何充分利用白酒副产物实现产业资源循环利用。

[0008] 为了解决上述问题,本发明提出以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料,按重量份计,包括以下组分:白酒酒糟5~40份,聚乳酸50~90份,环保增塑剂5~10份,抗氧化剂0.1~0.5份。

[0010] 其进一步地技术方案为,所述白酒酒糟为多粮型白酒酒糟或单粮型白酒酒糟。

[0011] 其进一步地技术方案为,所述环保增塑剂,为甘油、柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三己酯中的至少一种。

[0012] 其进一步地技术方案为,所述抗氧化剂,为抗氧化剂1010或抗氧化剂2246。

[0013] 第二方面,本发明提出如第一方面所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。

[0014] 第三方面,本发明提出一种如第一方面所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] S1,按比例将干燥后的酒糟与环保增塑剂混合均匀,得到预混料;

[0016] S2,按比例将抗氧化剂以及聚乳酸加入所述预混料,分散混匀,得到共混料;

[0017] S3,将所述共混料在140-180℃下进行共挤切粒,经冷却切粒,即为所述的酒糟聚乳酸全降解复合材料。

[0018] 其进一步地技术方案为,所述步骤S1之前还包括,将酒糟于50-70℃下干燥后过60-100目筛。

[0019] 其进一步地技术方案为,所述步骤S2之前还包括,将聚乳酸于50-70℃下干燥处理。

[0020] 与现有技术相比,本发明所能达到的技术效果包括:

[0021] 第一,本发明利用的酒糟是白酒行业的副产物,作为填料制备可降解复合材料,可代替淀粉、竹纤维等农作物、森林资源,提高白酒副产物的使用率,降低对农作物、森林资源的消耗,实现资源再利用;使用聚乳酸作为生物降解材料的基体,而不选择PBS或其他生物降解树脂,是因为聚乳酸具有工艺成熟,产量大,价格低等优点;使用环保增塑剂可进一步提高复合材料整体的可降解性,满足国际上对完全降解材料的要求;添加抗氧化剂,可以适当降低酒糟聚乳酸复合材料的降解速率,适当延长酒类包装配件的使用寿命,更贴合酒包装的应用场景。

[0022] 第二,本发明提出的酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法简单,酒糟原料只需经过干燥、粉碎等简单预处理工艺,无需进行水洗抽滤等复杂处理工艺;混料时,先将酒糟粉与增塑剂充分混合,再与聚乳酸共混,能提高酒糟填料的分散性,提高酒糟与聚乳酸混料和熔融加工过程中的相容性,同时有效降低加工温度,减少能耗。

[0023] 第三,本发明制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料加工性能和机械性能优越,可应用于酒包装(包装袋及内托),实现产业化,形成白酒产业资源循环利用的示范效应。

具体实施方式

[0024] 下面将对实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,以下将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作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。

[0025] 应当理解,当在本说明书和所附权利要求书中使用时,术语“包括”和“包含”指示所描述特征、整体、步骤、操作、元素和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元素、组件和/或其集合的存在或添加。

[0026] 还应当理解,在此本发明实施例说明书中所使用的术语仅仅是出于描述特定实施例的目的而并不意在限制本发明实施例。如在本发明实施例说明书和所附权利要求书中所使用的那样,除非上下文清楚地指明其它情况,否则单数形式的“一”、“一个”及“该”意在包括复数形式。

[0027] 实施例1

[0028] 本实施例提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料,包括以下成分:干燥的酒糟5g、柠

柠檬酸三丁酯5g、聚乳酸90g、抗氧化剂1010 0.1g。

[0029] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,包括:将酒糟和聚乳酸分别于50℃下干燥处理,且酒糟过60目筛;将过筛的酒糟与柠檬酸三丁酯混合均匀得到预混料,将预混料加入高速混合机,加入聚乳酸、抗氧化剂1010,以4000rpm的转速混合10min,使其分散均匀,得到共混料;将共混料加入双螺杆挤出机中进行熔融共混(温度为180℃,转速为60rpm),经过冷却,切粒,即得酒糟聚乳酸全降解复合材料。

[0030] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。

[0031] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过注塑成型,可制得酒瓶内托。

[0032] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过吹膜成型,可制得酒包装袋。

[0033] 需要说明的是,本实施例的提出的制备方法中,为了使得各组分混合均匀,混合方便,故使用高速混合机进行混合,混合转速以及混合时间均可自行设定,达到混合均匀的目的即可,在其他实施例中,技术人员也可使用其他机器或手动搅拌的方式进行物料混合。

[0034] 需要说明的是,本实施例的提出的制备方法中,使用双螺杆挤出机进行共挤切粒操作,在其他实施例中,技术人员可根据实际情况自行选定挤出机,本发明对此不做具体限定。

[0035] 需要说明的是,本发明使用酒糟聚乳酸全降解复合材料通过吹膜成型和注塑成型的工艺制得的酒包装袋和/或酒瓶内托,为现有技术手段,本领域技术人员也可通过其他工艺使用酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托,本发明对此不做具体限定。

[0036] 酒糟是米、麦、高粱等酿酒后剩余的残渣,主要成分是粗纤维、粗淀粉、粗蛋白、无氮浸出物等生物可降解聚合物。

[0037] 本发明的目的在于利用酒糟作为廉价环保的填料,与聚乳酸等可降解聚酯共混复合,制备全降解复合材料,重新用于酒包装(包装袋及内托),形成白酒产业资源循环利用的示范效应。

[0038] 使用酿酒副产物酒糟作为填料,代替普遍采用的淀粉(通常由玉米、马铃薯、木薯等可食性作物而来),可以减少对食品农作物的消耗;替代竹纤维、木纤维等植物纤维,可以减少对森林资源的消耗,无需经过水洗抽滤等多步预处理过程,是资源节约型、环境友好型的可降解填充材料。

[0039] 使用聚乳酸作为生物降解材料的基体,而不选择PBS或其他生物降解树脂,是因为聚乳酸具有工艺成熟,产量大,价格低等优点,对于全降解复合材料规模化生产及应用来说,实用性和经济性更高。

[0040] 使用甘油、柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三己酯作为环保增塑剂,具有无毒可降解的优点;进一步提高复合材料整体完全可降解性,满足国际上对完全降解材料的要求,无需使用无机填料和硅烷偶联剂来增强相容性。

[0041] 复合材料制备过程中,酒糟原料只需经过干燥、过筛等简单预处理工艺,无需进行水洗抽滤等复杂处理工艺;混料时,先将酒糟与增塑剂充分混合,再与聚乳酸共混,能提高酒糟填料的分散性,提高酒糟与聚乳酸混料和熔融加工过程中的相容性,同时有效降低加工温度,减少能耗。

[0042] 添加抗氧化剂,可以适当降低酒糟聚乳酸复合材料的降解速率,适当延长酒类包装配件的使用寿命,更贴合酒包装的应用场景。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料,包括以下成分:干燥的酒糟10g、柠檬酸三乙酯7g、聚乳酸80g、抗氧化剂1010 0.2g。

[0045] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,包括:将酒糟和聚乳酸分别于60℃下干燥处理,且酒糟过70目筛;将过筛的酒糟与柠檬酸三乙酯混合均匀得到预混料,将预混料加入混合机,加入聚乳酸、抗氧化剂1010,以4000rpm的转速混合10min,使其分散均匀,得到共混料;将共混料加入挤出机中进行熔融共混(温度为140℃,转速为120rpm),经过冷却,切粒,即得酒糟聚乳酸全降解复合材料。

[0046] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。

[0047] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过注塑成型,可制得酒瓶内托。

[0048] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过吹膜成型,可制得酒包装袋。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料,包括以下成分:干燥的酒糟20g、乙酰柠檬酸三己酯8.5g、聚乳酸70g、抗氧化剂2246 0.3g。

[0051] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,包括:将酒糟和聚乳酸分别于70℃下干燥处理,且酒糟过100目筛;将过筛的酒糟与乙酰柠檬酸三己酯混合均匀得到预混料,将预混料加入混合机,加入聚乳酸、抗氧化剂2246,以4000rpm的转速混合10min,使其分散均匀,得到共混料;将共混料加入挤出机中进行熔融共混(温度为160℃,转速为100rpm),经过冷却,切粒,即得酒糟聚乳酸全降解复合材料。

[0052] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。

[0053] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过注塑成型,可制得酒瓶内托。

[0054] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过吹膜成型,可制得酒包装袋。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料,包括以下成分:干燥的酒糟40g、甘油10g、聚乳酸50g、抗氧化剂2246 0.5g。

[0057] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料的制备方法,包括:将酒糟和聚乳酸分别于60℃下干燥处理,且酒糟过90目筛;将过筛的酒糟与甘油混合均匀得到预混料,将预混料加入高速混合机,加入聚乳酸、抗氧化剂2246,以4000rpm的转速混合10min,使其分散均匀,得到共混料;将共混料加入双螺杆挤出机中进行熔融共混(温度为150℃,转速为90rpm),经过冷却,切粒,即得酒糟聚乳酸全降解复合材料。

[0058] 本实施例还提出一种酒糟聚乳酸全降解复合材料制作酒包装袋和/或酒瓶内托的应用。

[0059] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过注塑成型,可制得酒瓶内托。

[0060] 将制得的酒糟聚乳酸全降解复合材料经过吹膜成型,可制得酒包装袋。

[0061] 对比例5

[0062] 将酒糟和聚乳酸分别于55℃下干燥处理,且酒糟过80目筛;将过筛的酒糟20g与柠檬酸三丁酯8.5g、聚乳酸70g、抗氧化剂1010 0.3g加入高速混合机,以4000rpm的转速混合10min,使其分散均匀,得到共混料;将共混料加入双螺杆挤出机中进行熔融共混(温度为180℃,转速为60rpm),经过冷却,切粒,即得复合材料。

[0063] 将上述复合材料经过注塑成型,制得酒瓶内托。

[0064] 对比例6

[0065] 将酒糟置于一定量的去离子水中,其中酒糟与水的比例为1:100,搅拌30min,抽滤、水洗、烘干、过80目筛,制得经多步预处理的酒糟,称取多步预处理后的酒糟20g与柠檬酸三丁酯8.5g混合均匀得到预混料,将预混料加入高速混合机,加入预处理后的聚乳酸70g,抗氧化剂1010 0.3g,以4000rpm的转速混合10min,得到共混料;将共混料加入双螺杆挤出机中进行熔融共混(螺杆温度为180℃,转速为60rpm),经过冷却,切粒,即得复合材料;再经过注塑成型,制得酒瓶内托。

[0066] 性能实验

[0067] 选取由实施例1、对比例5和对比例6的制备得到的复合材料,通过测量相关参数,得到下表1:

[0068]

参数 编号	峰值熔融温度 (℃)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	冲击强度 (KJ/m ²)
实施例 1	155~165	50~65	4~6	3~5
对比例 5	175~185	45~50	3~4	2~4
对比例 6	165~175	50~55	4~5	3~5

[0069] 表1为对实施例1、对比例5和对比例6制得的复合材料实验结果

[0070] 由实验可知,利用酒糟改性的聚乳酸全降解复合材料具有优异的力学性能,特别是保持了聚乳酸的较高强度性能。其中,将酒糟与环保增塑剂预混后再与聚乳酸共混造纸制成的复合材料(实施例1、对比例6),其加工性能和机械性能优于全部组分共混造粒制成的复合材料(对比例5);对比例6制得的复合材料虽同样具有良好的加工性能和机械性能,然而,在制备过程中需要进行水洗抽滤等复杂工艺,实际生产中效率低下、成本高;相比而言,实施例1对酒糟的预处理过程只需要干燥,无需进行抽滤水洗的过程,简单、方便、成本低,制得的复合材料加工性能和机械性能优越,更有利于实现产业化。

[0071] 在上述实施例中,对各个实施例的描述都各有侧重,某个实施例中未详细描述的部分,可以参见其他实施例的相关描述。

[0072] 以上所述,为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以权利要求的保护范围为准。