



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103183936 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201310064845. 2 *C08L 5/14* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 28 *C08L 97/00* (2006. 01)

(66) 本国优先权数据 *C08K 5/103* (2006. 01)  
201210049470. 8 2012. 02. 29 CN *C08K 5/3492* (2006. 01)  
*B29C 47/92* (2006. 01)

(71) 申请人 常州龙骏天纯环保科技有限公司  
地址 213025 江苏省常州市戚墅堰区东方大  
道 105 号政新工业园 10 号

(72) 发明人 支朝晖 吴迪

(74) 专利代理机构 常州市江海阳光知识产权代  
理有限公司 32214  
代理人 翁坚刚

(51) Int. Cl.  
*C08L 67/04* (2006. 01)  
*C08L 67/02* (2006. 01)  
*C08L 1/02* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解  
复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料及其制备方法,复合材料的制备方法包括以下步骤:先将聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、农作物加工余料以及交联剂分别进行真空干燥,并使其温度低于 65℃,然后将上述干燥的各原料在搅拌锅中充分混合,混匀后加料至双螺杆挤出机,在双螺杆挤出机中经过螺杆的混合和挤压得到颗粒状产品,该颗粒状产品即为以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料。本发明的可生物降解复合材料的韧性优于 PLA,拉伸强度比 PLA 稍差但是不影响使用;所述材料可以以常用的如注塑、压片等塑料加工方式二次成型加工。

1. 一种以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征包括以下步骤:

①将作为反应物料的聚乳酸 PLA、聚丁二酸丁二醇酯 PBS、预处理后的农作物加工余料以及交联剂分别进行真空干燥,使各物料含水率分别低于 0.4% 并控制各份原料温度低于 65℃;所述农作物加工余料是指高淀粉农作物提取淀粉后剩余的加工余料,主要化学成分是纤维素和半纤维素;称取上述干燥后的聚乳酸 PLA 30 ~ 60 份、聚丁二酸丁二醇酯 PBS 0 ~ 30 份、农作物加工余料 10 ~ 40 份以及 1 ~ 8 份交联剂待用;

②将步骤①称取的聚乳酸 PLA、聚丁二酸丁二醇酯 PBS、农作物加工余料及交联剂混匀获得混合物料;

③将步骤②获得的混合物料加料至双螺杆挤出机,控制双螺杆挤出机内温度 120℃ ~ 160℃,压力 1.2MPa ~ 3MPa,混合物料在双螺杆挤出机中经过螺杆的混合和挤压得到颗粒状产品,该颗粒状产品即为以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征:所述交联剂为季戊四醇三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯或者异氰尿酸三烯丙酯。

3. 根据权利要求 1 所述的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征:所述聚乳酸 PLA 的分子量为 2 万至 4 万,所述聚丁二酸丁二醇酯 PBS 的分子量为 10 万至 15 万。

4. 根据权利要求 1 所述的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征:所述农作物加工余料为洋芋渣、红薯渣或者魔芋渣。

5. 根据权利要求 1 所述的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征:所述农作物加工余料的预处理是对淀粉提取过程中筛分得到的湍状的加工余料进行干燥,使其含水率低于 10%。

6. 根据权利要求 5 所述的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征:所述农作物加工余料的预处理还进一步对干燥后得到的加工余料进行粉碎,使其粒径小于 300 μm。

7. 根据权利要求 1 所述的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,其特征:步骤②对反应物料混合时,首先将聚乳酸 PLA 投入搅拌锅中,以 50rpm ~ 250rpm 的转速搅拌;搅拌 10 ~ 15min 后,向搅拌锅中投入步骤①称取的交联剂,搅拌 15 ~ 25min 后将步骤①称取的农作物加工余料和聚丁二酸丁二醇酯加入搅拌锅中;继续搅拌 15 ~ 30min 后停止搅拌获得混合物料。

8. 一种如权利要求 1 所述的方法制备的可生物降解的复合材料。

9. 根据权利要求 8 所述的以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料,其特征:可生物降解复合材料的拉伸强度为 30MPa ~ 50MPa,断裂伸长率大于 50%,6 个月的降解率大于 95%。

## 以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,具体涉及一种以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 高淀粉农作物如甘薯、芋头、土豆等在我国有广泛的种植,按照当前的加工方式,这些农作物提取完淀粉后,还有大量的农作物加工余料。但是这些农作物加工余料除了干燥后用作粗饲料外,目前尚无大规模、高效的利用方法;而且当一些淀粉提取厂规模较小或者厂周围没有大的养殖场时,这些余料往往直接被当作垃圾丢弃,这样一方面造成资源的浪费,另一方面余料腐烂后还会造成环境污染。上述高淀粉农作物加工余料为多种纤维素、半纤维素、木质素的混合物,其主要化学成分是纤维素、半纤维素。

[0003] 另一方面,目前可生物降解的热塑性聚合物主要有 PBS、PLA 等。

[0004] 其中聚合物聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种化学合成的半结晶型的可生物降解聚酯,玻璃化转化温度  $T_g$  约为  $-38^{\circ}\text{C}$ ,熔点  $T_m$  约为  $113^{\circ}\text{C}$ ,机械性能和加工性能较好,力学性能与聚烯烃 PE、PP 接近;PBS 易被自然界的多种微生物或动植物体内的酶分解代谢,最终降解成二氧化碳和水。

[0005] 聚合物聚乳酸(PLA)也是一种生物降解材料,由可再生的植物资源如玉米所提取出的淀粉原料制成。淀粉原料经由发酵过程制成乳酸,再通过化学合成转换成聚乳酸。PLA 具有良好的拉伸强度,但是韧性较差,其断裂伸长率一般只有 3% 至 10%。

[0006] 现有技术公开了由 PLA 或者 PBS 制备可生物降解材料的技术方案,例如中国专利文献 CN1687205A(申请号 200510049546.7)公开了一种 PLA 环保全降解塑料,在以玉米淀粉制成聚乳酸后,添加增塑剂、润滑剂、紫外线吸收剂、荧光增白剂,在高速混料机内混合后造粒烘干制成 PLA 降解塑料。但是该方案并没有改善 PLA 的韧性。中国专利文献 CN102020773A(申请号 200910153129.5)公开了一种可生物降解共聚物及其制备方法,所述共聚物是由聚丁二酸丁二醇酯低聚物与聚乳酸低聚物在催化剂作用下通过熔融缩聚制备而成。但是现有技术还未公开由高淀粉农作物加工余料制造的可生物降解复合材料。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是提供一种以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料及其制备方法。

[0008] 实现本发明第一目的的技术方案是一种以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法,包括以下步骤:

[0009] ①将作为反应物料的聚乳酸 PLA、聚丁二酸丁二醇酯 PBS、预处理后的农作物加工余料以及交联剂分别进行真空干燥,使各物料含水率分别低于 0.4% 并控制各份原料温度低于  $65^{\circ}\text{C}$ ;所述农作物加工余料是指高淀粉农作物提取淀粉后剩余的加工余料,主要化学

成分是纤维素和半纤维素。称取上述干燥后的聚乳酸 PLA30 ~ 60 份、聚丁二酸丁二醇酯 PBS0 ~ 30 份、农作物加工余料 10 ~ 40 份以及 1 ~ 8 份交联剂待用。

[0010] ②将步骤①称取的聚乳酸 PLA、聚丁二酸丁二醇酯 PBS、农作物加工余料及交联剂混匀获得混合物料。

[0011] ③将步骤②获得的混合物料加料至双螺杆挤出机,控制双螺杆挤出机内温度 120℃ ~ 160℃,压力 1.2MPa ~ 3MPa,混合物料在双螺杆挤出机中经过螺杆的混合和挤压得到颗粒状产品,该颗粒状产品即为以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料。

[0012] 所述交联剂为季戊四醇三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯或者异氰尿酸三烯丙酯。

[0013] 所述聚乳酸 PLA 的分子量为 2 万至 4 万,所述聚丁二酸丁二醇酯 PBS 的分子量为 10 万至 15 万。

[0014] 所述农作物加工余料为洋芋渣、红薯渣或者魔芋渣。

[0015] 所述农作物加工余料的预处理是对淀粉提取过程中筛分得到的稀状的加工余料进行干燥,使其含水率低于 10%。

[0016] 优选的,还进一步对干燥后得到的加工余料进行粉碎,使其粒径小于 300 μm。

[0017] 作为优选的,所述步骤②对反应物料混合时,首先将聚乳酸 PLA 投入搅拌锅中,以 50rpm ~ 250rpm 的转速搅拌;搅拌 10 ~ 15min 后,向搅拌锅中投入步骤①称取的交联剂,搅拌 15 ~ 25min 后将步骤①称取的农作物加工余料和聚丁二酸丁二醇酯加入搅拌锅中;继续搅拌 15 ~ 30min 后停止搅拌获得混合物料。

[0018] 实现本发明第二目的的技术方案是由上述的方法制备的可生物降解的复合材料。

[0019] 上述可生物降解复合材料的拉伸强度为 30Mpa ~ 50Mpa,断裂伸长率大于 50%,6 个月的降解率大于 95%。

[0020] 本发明具有积极的效果:

[0021] (1) 本发明所使用的高淀粉农作物加工余料中的主要化学成分是纤维素、半纤维素,上述纤维素、半纤维素经过处理后,可以产生一定的取向性,在某个方向上具有较好的弹性及表面反应活性;与适当的生物降解材料交联后,可以得到性能上满足产品制造、制造成本低同时保持生物降解性质的复合材料。

[0022] 本发明的可生物降解复合材料的韧性优于 PLA,拉伸强度比 PLA 稍差但是不影响使用;成本明显低于 PLA;所述可生物降解复合材料可以以常用的如注塑、压片等塑料加工方式二次成型加工。

[0023] (2) 本发明的可生物降解复合材料的制备原料中的高淀粉农作物加工余料廉价易得,因此成本低于现有其他生物降解材料;大量农作物余料的使用不仅提高经济效益,而且避免了余料随意堆置对环境的破坏。

[0024] (3) 本发明的制备可生物降解复合材料的方法利用高分子共混、交联,在双螺杆挤出机内高温、高压的环境下,使得农作物余料中的纤维素或半纤维素成分的活性官能团与 PLA、PBS 本体发生局部交联,产生二次结晶和结晶重构,所制备的材料产生局部的横晶,从而获得综合性能平衡,韧性和拉伸强度都适合的材料材料。

[0025] (4) 本发明的可生物降解复合材料的拉伸强度为 30Mpa ~ 50Mpa,断裂伸长率大于 50%,6 个月的降解率大于 95%。

## 具体实施方式

[0026] (实施例 1)

[0027] 本实施例所述的高淀粉农作物加工余料是红薯经现有工艺提取红薯淀粉后剩余的残渣。目前机械化的红薯淀粉的提取工艺主要包括选料、清洗、粉碎、筛分、除沙、沉淀、脱水、烘干、包装等步骤；其中本实施例所述的农作物加工余料是在筛分步骤中得到。在筛分时，由于红薯渣是细长的纤维，体积大于淀粉颗粒，膨胀系数也大于淀粉颗粒，比重又轻于淀粉颗粒，向粉碎后得到的原浆中加水，以水为介质，使红薯渣中含的淀粉浆水从筛子中滤出，淀粉浆过滤完毕筛子上方的即为红薯加工余料。红薯加工余料的主要化学成分是纤维素、半纤维素。

[0028] 对筛分后得到的加工余料红薯渣进行预处理，所述预处理是对稀状的红薯渣进行干燥，使其含水率低于 10%。如果干燥后得到的粉状的红薯渣的粒径较大，则进一步对粉状红薯渣进行粉碎，优选使其粒径小于 300  $\mu\text{m}$ 。本实施例的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法包括以下步骤：

[0029] ①将作为反应物料的分子量为 2 万的聚乳酸(PLA, CAS NO :51063-13-9)、分子量为 10 万~15 万的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、预处理后的粉状农作物加工余料红薯渣以及作为交联剂的异氰尿酸三烯丙酯(TAIC, CAS NO :1025-15-6)分别在 100 $^{\circ}\text{C}$  下进行真空干燥，使各物料的含水率分别低于 0.4% 并控制各份原料温度低于 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0030] 称取上述干燥后的聚乳酸 40 份、聚丁二酸丁二醇酯(PBS) 20 份、农作物加工余料粉状红薯渣 38 份以及作为交联剂的异氰尿酸三烯丙酯 2 份待用。

[0031] ②将步骤①称取的聚乳酸 PLA 投入搅拌锅中，以大于 50rpm 的转速(本实施例中为 60rpm)搅拌；搅拌 10~15min (本实施例中为 10min)后，向搅拌锅中投入步骤①称取的交联剂异氰尿酸三烯丙酯，搅拌 15min 后将步骤①称取的干燥后的红薯渣和聚丁二酸丁二醇酯加入搅拌锅中；继续搅拌 20min 后停止搅拌获得混合物料。

[0032] 上述交联剂异氰尿酸三烯丙酯也可以由等份的三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯或者季戊四醇三丙烯酸酯代替。

[0033] ③将步骤②获得的混合物料加料至双螺杆挤出机，控制双螺杆挤出机内温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 1.2MPa~3MPa (本实施例中为 1.5MPa)；混合物料在双螺杆挤出机中经过螺杆的混合和挤压得到颗粒状产品，该颗粒状产品即为以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料。

[0034] 本实施例制备的可生物降解复合材料的拉伸强度为 35Mpa，断裂伸长率大于 50%，制得的可生物降解复合材料可用于吸塑工艺制备如一次性餐饮具、一次性日用品等一次性用品。本实施例制备的可生物降解复合材料 6 个月的生物降解率为 95.5%。

[0035] 本发明的制备可生物降解复合材料的方法利用高分子共混、交联，在双螺杆挤出机内高温、高压的环境下，使得农作物余料中的纤维素或半纤维素成分的活性官能团与 PLA、PBS 本体发生局部交联，产生二次结晶和结晶重构，所制备的材料产生局部的横晶，从而获得综合性能平衡，韧性和拉伸强度都适合的材料材料。

[0036] 为了提高所得的可生物降解复合材料的抗氧化性能，还可在步骤②的混合物料中进一步添加食品级抗氧化剂，抗氧化剂的加入量为混合物料总重量的 0.1%~1%。

**[0037] (实施例 2)**

**[0038]** 本实施例所述的高淀粉农作物加工余料是洋芋经现有工艺提取淀粉后剩余的残渣。与实施例 1 中的红薯渣相似的,本实施例的农作物加工余料洋芋渣是在筛分步骤中得到。在筛分时,由于洋芋渣是细长的纤维,体积大于淀粉颗粒,膨胀系数也大于淀粉颗粒,比重又轻于淀粉颗粒,向粉碎后得到的原浆中加水,以水为介质,使洋芋渣中含的淀粉浆水从筛子中滤出,淀粉浆过滤完毕筛子上方的即为洋芋加工余料。洋芋加工余料的主要化学成分是纤维素、半纤维素。

**[0039]** 对筛分后得到的加工余料洋芋渣进行预处理,所述预处理是将湍状洋芋渣干燥,使其含水率低于 10%。如果干燥后得到的粉状的洋芋渣的粒径较大,则进一步对粉状洋芋渣进行粉碎,使其粒径小于 300  $\mu\text{m}$ 。

**[0040]** 本实施例的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法包括以下步骤:

**[0041]** ①将作为反应物料的分子量为 4 万的聚乳酸(PLA, CAS NO :51063-13-9)、分子量为 10 万~15 万的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、预处理后的农作物加工余料洋芋渣以及作为交联剂的季戊四醇三丙烯酸酯(PTEA)分别在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,使各物料的含水率分别低于 0.4%并控制各份原料温度低于 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

**[0042]** 称取上述干燥后的分子量为 4 万的聚乳酸 PLA35 份、聚丁二酸丁二醇酯 PBS20 份、农作物加工余料洋芋渣 30 份以及交联剂季戊四醇三丙烯酸酯 PETA5 份待用。

**[0043]** ②将步骤①称取的干燥后的聚乳酸 PLA 投入搅拌锅中,以大于 50rpm 的转速(本实施例中为 100rpm)搅拌;搅拌 10~15min(本实施例中为 15min)后,向搅拌锅中投入步骤①称取的干燥后的交联剂季戊四醇三丙烯酸酯,搅拌 20min 后将步骤①称取的干燥后的洋芋渣和聚丁二酸丁二醇酯加入搅拌锅中;继续搅拌 20min 后停止搅拌获得混合物料。

**[0044]** 上述交联剂季戊四醇三丙烯酸酯也可以由等份的三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯或者异氰尿酸三烯丙酯代替。

**[0045]** ③将步骤②获得的混合物料加料至双螺杆挤出机,控制双螺杆挤出机内温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ ,压力 1.2MPa~3MPa(本实施例中为 2.5MPa);混合物料在双螺杆挤出机中经过螺杆的混合和挤压得到颗粒状产品,该颗粒状产品即为以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料。

**[0046]** 用所得到的颗粒状产品在注射机中按照 GB/T17037-1997 的要求进行制样,然后按照 GB/T1040-2006 和 GB/T2918-1998 的要求进行拉伸性能测试。

**[0047]** 本实施例制备的可生物降解复合材料的拉伸强度为 40Mpa,断裂伸长率大于 80%,制得的材料可用于注塑工艺制备非耐用日用品。本实施例制备的可生物降解复合材料 6 个月的生物降解率为 96.5%。

**[0048] (实施例 3)**

**[0049]** 本实施例所述的高淀粉农作物加工余料是魔芋经现有工艺提取淀粉后剩余的残渣。与实施例 1 中的红薯渣相似的,本实施例的农作物加工余料魔芋渣是在筛分步骤中得到。在筛分时,由于魔芋渣是细长的纤维,体积大于淀粉颗粒,膨胀系数也大于淀粉颗粒,比重又轻于淀粉颗粒,向粉碎后得到的原浆中加水,以水为介质,使魔芋渣中含的淀粉浆水从筛子中滤出,淀粉浆过滤完毕筛子上方的即为魔芋加工余料。魔芋加工余料的主要化学成

分是纤维素、半纤维素。

[0050] 对筛分后得到的加工余料魔芋渣进行预处理,所述预处理是将湍状的魔芋渣干燥,使其含水率低于 10%。如果干燥后得到的粉状的魔芋渣的粒径较大,则进一步对粉状魔芋渣进行粉碎,优选使其粒径小于 300  $\mu\text{m}$ 。

[0051] 本实施例的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法包括以下步骤:

[0052] ①将作为反应物料的分子量为 3 万的聚乳酸(PLA, CAS NO :51063-13-9)、分子量为 10 万~15 万的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、预处理后的农作物加工余料魔芋渣以及作为交联剂的三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯(TMPA)分别在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,使各物料的含水率分别低于 0.4%并控制各份原料温度低于 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0053] 称取上述干燥后的分子量为 3 万的聚乳酸 PLA50 份、聚丁二酸丁二醇酯 PBS20 份、农作物加工余料魔芋渣 27 份以及交联剂三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯 TMPA3 份待用。

[0054] ②将步骤①称取的干燥后的聚乳酸 PLA 投入搅拌锅中,以大于 50rpm 的转速(本实施例中为 200rpm)搅拌;搅拌 10~15min(本实施例中为 12min)后,向搅拌锅中投入步骤①称取的干燥后的交联剂三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯,搅拌 25min 后将步骤①称取的干燥后的魔芋渣和聚丁二酸丁二醇酯加入搅拌锅中;继续搅拌 20min 后停止搅拌获得混合物料。

[0055] 上述交联剂三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯也可以由等份的季戊四醇三丙烯酸酯或者异氰尿酸三烯丙酯代替。

[0056] ③将步骤②获得的混合物料加料至双螺杆挤出机,控制双螺杆挤出机内温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ ,压力 1.2MPa~3MPa(本实施例中为 3MPa);混合物料在双螺杆挤出机中经过螺杆的混合和挤压得到颗粒状产品,该颗粒状产品即为以高淀粉农作物加工余料制备的可生物降解复合材料。

[0057] 本实施例制备的可生物降解复合材料的拉伸强度为 36Mpa,断裂伸长率大于 80%,制得的材料可用于吸塑工艺制备非耐用日用品、办公用品等。本实施例制备的可生物降解复合材料 6 个月的生物降解率为 96.0%。

[0058] (实施例 4)

[0059] 本实施例的以高淀粉农作物加工余料制备可生物降解复合材料的方法其余与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤①将作为反应物料的分子量为 2 万的聚乳酸(PLA, CAS NO :51063-13-9)、预处理后的粉状农作物加工余料红薯渣以及作为交联剂的异氰尿酸三烯丙酯(TAIC, CAS NO :1025-15-6)分别在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行真空干燥,使各物料的含水率分别低于 0.4%并控制各份原料温度低于 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0060] 称取上述干燥后的聚乳酸 60 份、农作物加工余料粉状红薯渣 38 份以及作为交联剂的异氰尿酸三烯丙酯 2 份待用。

[0061] 以上各实施例是对本发明的具体实施方式的说明,而非对本发明的限制,有关技术领域的技术人员在不脱离本发明的精神和范围的情况下,还可以作出各种变换和变化而得到相对应的等同的技术方案,因此所有等同的技术方案均应该归入本发明的专利保护范围。