



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101864175 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200910058962. 1

CN 1299238 A, 2001. 06. 13,

(22) 申请日 2009. 04. 16

CN 1413084 A, 2003. 04. 23,

(73) 专利权人 西南科技大学

CN 1683447 A, 2005. 10. 19,

地址 621010 四川省绵阳市涪城区青义镇青
龙大道中段 59 号

CN 1526764 A, 2004. 09. 08,

US 6818686 B1, 2004. 11. 16, 全文.

(72) 发明人 罗学刚 徐东

审查员 白玉

(51) Int. Cl.

C08L 89/00 (2006. 01)

C08L 3/02 (2006. 01)

B29B 9/06 (2006. 01)

B29B 9/12 (2006. 01)

B29C 47/92 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1075188 A1, 2001. 02. 14, 全文.

WO 9414886 A1, 1994. 07. 07, 全文.

CN 101245157 A, 2008. 08. 20,

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料及其制备方法。它的各组分重量份配比为：热塑性动物蛋白 1 ~ 99, 热塑性淀粉 1 ~ 99, 交联剂 0 ~ 10, 增塑剂 0 ~ 10。其制备方法是：将原料在在高速混合机中搅拌 5 ~ 20 分钟, 在温度 30 ~ 60℃干燥 8 ~ 12 小时, 控温于 100 ~ 140℃将共混料在双螺杆挤塑机中熔融共混 5 ~ 10min, 在 110 ~ 150℃、0. 1 ~ 1MPa 下造粒而得产品。本发明产品加工性能良好, 在挤塑、吹塑、注塑和发泡过程中具有优良的热塑加工特性和力学性能, 其制品使用后完全降解且环境友好, 可广泛地用于化工、农地膜、机电、建筑材料、包装和环保等生产加工领域。

1. 一种热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料,其特征是,它的各组分的重量份配比为:热塑性动物蛋白 1 ~ 99,热塑性淀粉 1 ~ 99,交联剂 0 ~ 10,增塑剂 0 ~ 10;所述的热塑性动物蛋白是将去除杂质后的动物毛膨化,加入原料重量 2 倍的复合酶液,复合酶液是按每千克水加脂肪酶 0.7g、中性蛋白酶 2.0g 和防腐剂氟硅酸钠 3.5g 配制而成的,原料与复合酶液混合后,调 pH 值至 7.0 左右,40℃ 下间断搅拌反应 10h,酶解后过滤除杂,加去离子水溶胶,溶胶温度为 70℃ → 80℃ → 90℃,初始 pH 值为 5,所得胶液分离纯化后再经浓缩、干燥、粉碎,即得到纯化动物蛋白;按重量比取纯化动物蛋白 20 份,50% 氯化锌溶液 600 份于反应釜中,用盐酸调 PH 值为 2,使其酸变性,30 分钟后升温至 95℃,保温 30 分钟,使蛋白质热变性,变性后加入过氧化氢 20 份,60℃ 下反应 60 分钟对蛋白质氨基酸侧链进行修饰,反应结束加入亚硫酸氢钠 20 份反应 30 分钟,清除多余的氧,再分别加入过硫酸铵 0.2 份和丙烯酸 60 份,同时通入 N₂ 于 60℃ 下反应 2h 后停止反应,反应结束后,用丙酮充分沉淀,离心分离所得固体经水洗至中性后真空干燥得到热塑性动物蛋白;所述的热塑性淀粉是按重量份数取淀粉 100 份、甘油 15 份、马来酸酐 20 份、过氧化叔丁基 0.035 份、马来酸二辛酯 3 份和水 16 份,在高速混炼机进行混合搅拌后,在 140℃ ~ 160℃ 通过挤出机进行熔融共混接枝反应,反应结束后的挤出造粒得到的。

2. 根据权利要求 1 所述的热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料,其特征是,所述的交联剂为顺丁烯二酸酐,柠檬酸三丁酯、乙撑双硬脂酸酰胺、六方氮化硼中的一种或两种以上的任意组合。

3. 根据权利要求 1 所述的热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料,其特征是,所述的增塑剂为丙三醇,聚乙二醇,邻苯二甲酸二丁酯,己二酸二丁酯中的一种或两种以上的任意组合。

4. 制备权利要求 1 所述的热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料的方法,其步骤是:

第一步,配料:按重量比配比取热塑性动物蛋白 1 ~ 99,热塑性淀粉 1 ~ 99,交联剂 0 ~ 10,增塑剂 0 ~ 10,在高速混合机中搅拌混匀 5 ~ 20min;

第二步,干燥:将混合均匀的共混物在温度 30 ~ 60℃ 干燥 8 ~ 12 小时;

第三步,共混造粒:将干燥好的共混料在双螺杆挤出机中于 100 ~ 140℃ 熔融共混 5 ~ 10min,在 110 ~ 150℃、0.1 ~ 1MPa 下挤出造粒,制备成热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料。

热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料及其制备方法

[0001] (一) 技术领域 本发明涉及一种热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料及其制备方法。

[0002] (二) 背景技术 全世界每年有 1.5 亿吨石油、天然气等有限的石化资源用于化学合成“合成高分子”，为了减少废弃合成高分子材料产品对环境的影响和有限资源的利用，重新构筑可持续发展的人类社会已成为世界各国的共识。实现世界经济的可持续发展，国内外的相关研究前沿之一是利用清洁生产技术，将可再生的生物质资源，改性、合成满足使用要求的环境友好高分子新材料，降低对有限资源的消耗，减少材料使用后对环境的污染，为此国内外的相关研究更注重寻找新的天然高分子塑料材料。

[0003] 动物蛋白是地球上巨大的再生性生物高分子资源。从资源的可持续利用、保护环境和生物体亲和性与生物分解性特点出发，人们对于能再生的动物蛋白的利用寄托了很大的期望。从而动物蛋白资源化利用，开发环境友好的绿色产品，已形成环境绿色高技术与开发中的热点领域。动物蛋白作为可再生资源，它的改性和利用一方面可节省大量石油资源，另一方面可以缓解大量非降解合成高分子材料废弃物造成的环境污染，动物蛋白及其改性材料废弃后可以在自然环境中实现生物量的循环。

[0004] 淀粉是来源丰富、价格便宜的天然高分子物质，是一种取之不竭的可再生资源。淀粉有着能再生、廉价、易保存和便于运输的特点，在一定条件下可进行各种反应，派生出众多衍生物。淀粉良好的可利用性和生物降解性使其成为生物降解材料的良好原料，淀粉基衍生物材料能在多种环境下被生物降解，最终降解产物 CO₂ 和 H₂O 可通过光合作用进行再循环，不会对环境产生任何污染。多年来世界各国对淀粉基热塑材料的研究开发十分重视，但热塑性淀粉熔体性能差，加工应用过程中存在着困难，其材料的粘度和强度均较低，导致成型加工过程中定型速度很慢，实施吹塑、压延、注塑纺丝等加工方式难度很大，很难通过常规的加工方法在常规聚合物加工设备上加出符合使用要求的产品。

[0005] 热塑性动物蛋白与热塑性淀粉熔融共混改性后得到的新型热塑共混材料加工性能良好，在挤塑、吹塑、注塑和发泡过程中具有优良的热塑加工特性和力学性能，其制品使用后完全降解且环境友好，可广泛地用于化工、农地膜、机电、建筑材料、包装和环保等生产加工领域。

(三) 发明内容

[0006] 1、发明目的 本发明的目的是提供一种环境友好的热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料及其制备方法。热塑性动物蛋白 / 淀粉共混可以改善热塑性动物蛋白的加工性能，同时可以对热塑性淀粉起到较好的增塑作用，解决热塑性淀粉加工性能、韧性和抗撕裂性能不足、断裂伸长率低、薄膜较脆等不足等问题，提供一种以天然动物蛋白为原料，生产环境友好的动物蛋白 / 淀粉热塑材料的新方法，为可再生资源动物蛋白的大规模开发利用服务。

[0007] 2、技术方案 本发明的技术方案是：

[0008] 一种热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料，它的各组分的重量份配比为：热塑性动物蛋白 1 ~ 99，热塑性淀粉 1 ~ 99，交联剂 0 ~ 10，增塑剂 0 ~ 10。所述的热塑性动物蛋白

是将去除杂质后的动物毛膨化,加入原料重 2 倍的复合酶液,复合酶液是按每千克水加脂肪酶 0.7g、中性蛋白酶 2.0g 和防腐剂氟硅酸钠 3.5g 配制而成的,原料与复合酶液混合后,调 pH 值至 7.0 左右,40℃ 下间断搅拌反应 10h,酶解后过滤除杂,加去离子水溶胶,溶胶温度为 70℃→80℃→90℃,初始 pH 值为 5,所得胶液分离纯化后再经浓缩、干燥、粉碎,即得到纯化动物蛋白;按重量比取纯化动物蛋白 20 份,50%氯化锌溶液 600 份于反应釜中,用盐酸调 PH 值为 2,使其酸变性,30 分钟后升温至 95℃,保温 30 分钟,使蛋白质热变性,变性后加入过氧化氢 20 份,60℃ 下反应 60 分钟对蛋白质氨基酸侧链进行修饰,反应结束加入亚硫酸氢钠 20 份反应 30 分钟,清除多余的氧,再分别加入过硫酸铵 0.2 份和丙烯酸 60 份,同时通入 N₂ 于 60℃ 下反应 2h 后停止反应,反应结束后,用丙酮充分沉淀,离心分离所得固体经水洗至中性后真空干燥得到热塑性动物蛋白;所述的热塑性淀粉是按重量份数取淀粉 100 份、甘油 15 份、马来酸酐 20 份、过氧化叔丁基 0.035 份、马来酸二辛酯 3 份和水 16 份,在高速混炼机进行混合搅拌后,在 140℃~160℃ 通过挤出机进行熔融共混接枝反应,反应结束后的挤出造粒得到热塑性淀粉;所述的交联剂选用顺丁烯二酸酐,柠檬酸三丁酯、乙撑双硬脂酸酰胺、六方氮化硼中的一种或两种以上的任意组合;所述的增塑剂选用丙三醇,聚乙二醇,邻苯二甲酸二丁酯,己二酸二丁酯中的一种或两种以上的任意组合。

[0009] 制备热塑性动物蛋白/淀粉共混材料的方法,其步骤是:

[0010] 第一步,配料:按重量比配比取热塑性动物蛋白 1~99,热塑性淀粉 1~99,交联剂 0~10,增塑剂 0~10,在高速混合机中搅拌混匀 5~20min。

[0011] 第二步,干燥:将混合均匀的共混物在温度 30~60℃ 干燥 8~12 小时。

[0012] 第三步,共混造粒:将干燥好的共混料在双螺杆挤出机中于 100~140℃ 熔融共混 5~10min,在 110~150℃、0.1~1MPa 下挤出造粒,制备成热塑性动物蛋白/淀粉共混材料。

[0013] 3、有益效果 动物蛋白作为一种可再生天然资源,来源充足以及可生物降解。对其进行共混改性,可得到以动物蛋白为骨架的热塑性动物蛋白/淀粉共混新材料。作为可再生资源,它的共混改性和利用一方面可节省大量石油资源,另一方面可以缓解大量非降解合成高分子材料废弃物造成的环境污染,热塑性动物蛋白/淀粉共混材料废弃后可以在自然环境中实现生物量的循环。热塑性动物蛋白与热塑性淀粉共混改性,两者相容性很好,能够达到热力学相容状态,避免产品的相分离现象,提高了改性产品性能的稳定性。热塑性动物蛋白与热塑性淀粉共混改性,使其加工流变特性与聚乙烯相似,便于使用常规设备进行工业化生产。热塑性动物蛋白与热塑性淀粉共混改性产品,综合力学性能优良,其制品使用后完全降解且环境友好,可广泛地用于化工、农地膜、机电、建筑材料、包装和环保等生产加工领域。

(四) 具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明做进一步详细说明,其中所述原料份数除特殊说明外,均为重量份数。

[0015] 实施例 1:按重量比取热塑性动物蛋白 1 份、热塑性淀粉 99 份,顺丁烯二酸酐 1 份在高速混合机中搅拌 5 分钟,在温度 30℃ 干燥 12 小时,控温于 100℃ 将共混料在双螺杆挤出机中熔融共混 5min,在 110℃、1MPa 下造粒得到完全生物降解热塑性动物蛋白/淀粉共混

材料。

[0016] 实施例 2 :按重量比取热塑性动物蛋白 99 份、热塑性淀粉 1 份,邻苯二甲酸二丁酯 10 份在高速混合机中搅拌 20 分钟,在温度 60℃干燥 8 小时,控温于 140℃将共混料在双螺杆挤塑机中熔融共混 10min,在 150℃、0.1MPa 下造粒得到完全生物降解热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料。

[0017] 实施例 3 :按重量比取热塑性动物蛋白 10 份、热塑性淀粉 90 份,柠檬酸三丁酯 3 份和丙三醇 3 份、聚乙二醇 7 份在高速混合机中搅拌 8 分钟,在温度 40℃干燥 10 小时,控温于 110℃将熔融共混料在双螺杆挤塑机中共混 6min,在 120℃、0.7MPa 下造粒得到完全生物降解热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料。

[0018] 实施例 4 :按重量比取热塑性动物蛋白 30 份、热塑性淀粉 70 份,乙撑双硬脂酸酰胺 5 份和己二酸二丁酯 3 份在高速混合机中搅拌 10 分钟,在温度 45℃干燥 12 小时,控温于 120℃将共混料在双螺杆挤塑机中熔融共混 7min,在 130℃、0.5MPa 下造粒得到完全生物降解热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料。

[0019] 实施例 5 :按重量比取热塑性动物蛋白 50 份、热塑性淀粉 50 份,六方氮化硼 7 份和聚乙二醇 5 份在高速混合机中搅拌 15 分钟,在温度 35℃干燥 12 小时,控温于 130℃将共混料在双螺杆挤塑机中熔融共混 8min,在 140℃、0.3MPa 下造粒得到完全生物降解热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料。

[0020] 实施例 6 :按重量比取热塑性动物蛋白 70 份、热塑性淀粉 30 份,柠檬酸三丁酯 5 份、乙撑双硬脂酸酰胺 5 份和丙三醇 7 份在高速混合机中搅拌 12 分钟,在温度 50℃干燥 8 小时,控温于 140℃将共混料在双螺杆挤塑机中熔融共混 9min,在 150℃、0.2MPa 下造粒得到完全生物降解热塑性动物蛋白 / 淀粉共混材料。