



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110183829 A

(43)申请公布日 2019.08.30

(21)申请号 201910502614.2

(22)申请日 2019.06.11

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园1号

(72)发明人 李成涛 段翠花 强涛涛 张敏

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 李鹏威

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08L 89/00(2006.01)

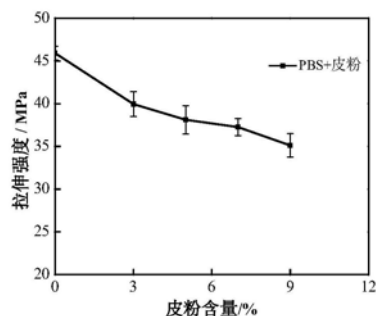
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料及其制备方法,属于皮革废弃资源利用及环保领域。该可生物降解复合材料包括100份的全生物降解材料以及1~10份的废弃皮粉,该全生物降解复合材料具有良好的生物降解性能,并且具有较好的热力学稳定性以及高效的降解速度;本发明公开了一种制革废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法是将原料熔融混炼即可,该方法工艺操作简单,对设备要求低,绿色环保,适合工业化规模生产。



1. 一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,其特征在于,将可生物降解基质加热至完全熔融,然后向完全熔融的可生物降解基质中加入废弃皮粉粉末,混炼5~20min后自然冷却,制得废弃皮粉和全生物降解基质复合材料;

其中,加入废弃皮粉的质量为可生物降解基质质量的1%~10%。

2. 根据权利要求1所述的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,其特征在于,所述可生物降解基质为聚丁二酸丁二醇酯基共聚物、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、聚乳酸基共聚物、聚 ϵ -己内酯基共聚物、聚碳酸酯基共聚物、聚(己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)基共聚物、聚3-羟基烷酸酯基共聚物、聚 β -羟丁酸基共聚物、聚乙烯醇基共聚物和淀粉基共聚物中的一种或者几种。

3. 根据权利要求1所述的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,其特征在于,所述废弃皮粉为不含铬制革废弃皮粉。

4. 根据权利要求3所述的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,其特征在于,所述不含铬制革废弃皮粉包括来源于牛皮革、羊皮革、猪皮革的毛渣、碎皮、修边下角料、磨革革屑和削匀革屑中的一种或者几种。

5. 根据权利要求1所述的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,其特征在于,废弃皮粉粉末的粒径范围为60~1000目。

6. 根据权利要求1~5中任意一项所述的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,其特征在于,将可生物降解基质在100~160℃下加热至完全熔融。

7. 采用权利要求1~6中任意一项所述方法制备的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料,其特征在于,该复合材料的拉伸强度 $\geq 25\text{MPa}$,断裂伸长率 $\geq 20\%$,自然条件下,6个月该复合材料降解率达到90%以上。

一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于皮革废弃资源利用技术领域,涉及一种可生物降解复合材料及其制备方法,具体涉及一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统塑料由合成树脂、增塑剂以及填充剂等组成,大多数难以降解,不易回收利用,并且废弃塑料燃烧会产生大量的有毒气体,其造成的环境污染引起了社会各界的极大关注。因此,可生物降解材料日益受到国内外研究学者的青睐。其中的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)基共聚物、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚乳酸(PLA)基共聚物、聚 ϵ -己内酯(PCL)基共聚物、聚碳酸酯(PPC)基共聚物、聚(己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT)基共聚物、聚3-羟基烷酸酯(PHA)基共聚物、聚- β -羟丁酸(PHB)基共聚物、聚乙烯醇(PVA)基共聚物、淀粉基共聚物,具有与通用塑料相似的性能,可部分代替通用塑料,因而受到了极大的关注。但目前价格较高,其应用推广受到限制。

[0003] 皮革废弃物是皮革产业产生的主要固体废弃物,每加工1吨生皮大约产生600kg以上的固体废弃物,主要是剖、削、修边等切割或撕扯下来的边角余料,其主要成分为蛋白质,其中胶原蛋白含量占90%以上。胶原蛋白是一种天然高分子材料,它具有一定的力学性能、纤维的再成形性、生物可降解性,可以广泛应用于新材料的制备。在我国,皮革废弃物大多数未能得到很好的处理和利用,既占用了场地,又污染了环境,更是对资源的极大浪费。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料及其制备方法,该复合材料力学性能良好,热力学性能稳定,所使用基质为可降解性基质,在复合材料被废弃后易于降解,无害于环境,是现有塑料产品的良好替代品;该制备方法原料来源广,操作简单,适合工业化生产。

[0005] 为了达到上述目的,本发明通过以下技术方案来实现:

[0006] 本发明公开了一种废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,将可生物降解基质加热至完全熔融,然后向完全熔融的可生物降解基质中加入废弃皮粉粉末,混炼5~20min后自然冷却,制得废弃皮粉和全生物降解基质复合材料;

[0007] 其中,加入废弃皮粉的质量为可生物降解基质质量的1%~10%。

[0008] 优选地,所述可生物降解基质为聚丁二酸丁二醇酯基共聚物、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、聚乳酸基共聚物、聚 ϵ -己内酯基共聚物、聚碳酸酯基共聚物、聚(己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯)基共聚物、聚3-羟基烷酸酯基共聚物、聚- β -羟丁酸基共聚物、聚乙烯醇基共聚物和淀粉基共聚物中的一种或者几种。

[0009] 优选地,所述废弃皮粉为不含铬制革废弃皮粉。

[0010] 进一步优选地,所述不含铬制革废弃皮粉包括来源于牛皮革、羊皮革、猪皮革的毛渣、碎皮、修边下角料、磨革革屑和削匀革屑中的一种或者几种。

[0011] 优选地,废弃皮粉粉末的粒径范围为60~1000目。

[0012] 优选地,将可生物降解基质在100~160℃下加热至完全熔融。

[0013] 本发明还公开了采用上述方法制备的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料,该复合材料的拉伸强度 $\geq 25\text{MPa}$,断裂伸长率 $\geq 20\%$,自然条件下,6个月该复合材料降解率达到90%以上。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0015] 本发明公开的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料的制备方法,以可生物降解材料为基体,以制革废弃皮粉为增强材料,利用熔融共混工艺制备皮粉和全生物降解基质复合材料,不仅解决了目前普遍存在的皮革废弃物处理成本高、容易带来二次污染等问题,提高了皮革废弃物的综合利用价值,还能够大幅度降低可生物降解材料的生产成本,有利于促进可生物降解材料的大规模推广应用,能有效缓解普通塑料废弃后因不能降解而对环境产生白色污染的问题,其经济效益和社会效益均非常可观。

[0016] 优选地,所使用的皮粉为不含铬制革废弃皮粉,来源于牛皮革、羊皮革、猪皮革的毛渣、碎皮、修边下角料、磨革革屑和削匀革屑,或他们的任意组合,由皮革废弃物直接进行超细粉碎所得,所述废弃皮粉的粉末粒径可以控制在60~1000目之间,是一种对环境及人体无毒无害的生物材料,因而利用其制备的复合材料对环境及人体无毒无害。

[0017] 本发明公开的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料,该复合材料力学性能良好,热力学性能稳定,所使用基质为可降解性基质,在复合材料被废弃后易于降解,无害于环境,在堆肥、活性污泥、土壤中放置6个月后降解率均能达到90%以上,是现有塑料产品的良好替代品。

附图说明

[0018] 图1为本发明不同质量比的皮粉和全生物降解基质PBS复合材料的拉伸强度对比图;

[0019] 图2为本发明不同质量比的皮粉和全生物降解基质PBS复合材料的断裂伸长率;

[0020] 图3为本发明皮粉质量比5%的皮粉和全生物降解基质PBS复合材料在经过不同时间后的扫描电镜图,其中a中的时间为0天,b中的时间为15天,c中的时间为30天;

[0021] 图4为本发明不同质量比的皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料的拉伸强度;

[0022] 图5为本发明不同质量比的皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料的断裂伸长率;

[0023] 图6为本发明皮粉质量比5%的皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料在经过不同时间后的扫描电镜图,其中a中的时间为0天,b中的时间为15天,c中的时间为30天。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体的实施例及附图对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0025] 实施例1

[0026] 一种废弃皮粉/全生物降解基质PBS复合材料的制备方法如下:

[0027] 将可生物降解性基质PBS基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBS基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在120℃下混炼10min,自然冷却,制得废弃皮粉/全生

物降解复合材料;其中,加入废弃皮粉的质量为可生物降解基质质量3%,待自然冷却后取下,制得本发明废弃皮粉/全生物降解复合材料。

[0028] 实施例2

[0029] 一种废弃皮粉/全生物降解基质PBS复合材料的制备方法制备方法如下:

[0030] 将可生物降解性基质PBS基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBS基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在118℃下混炼10min,自然冷却,制得废弃皮粉/全生物降解复合材料;其中,加入废弃皮粉的质量为可生物降解基质质量5%,待自然冷却后取下,制得本发明废弃皮粉/全生物降解复合材料。

[0031] 实施例3

[0032] 一种废弃皮粉/全生物降解基质PBS复合材料的制备方法如下:

[0033] 将可生物降解性基质PBS基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBS基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在115℃下混炼15min,自然冷却,制得废弃皮粉/全生物降解复合材料;其中,加入废弃皮粉的质量为可生物降解基质质量7%,待自然冷却后取下,制得本发明废弃皮粉/全生物降解复合材料。

[0034] 实施例4

[0035] 一种废弃皮粉/全生物降解基质PBS复合材料的制备如下:

[0036] 将可生物降解性基质PBS基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBS基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在112℃下混炼15min,自然冷却,制得废弃皮粉/全生物降解复合材料;其中,加入废弃皮粉的质量为可生物降解基质质量9%,待自然冷却后取下,制得本发明废弃皮粉/全生物降解复合材料。

[0037] 实施例5

[0038] 一种废弃皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料的制备方法如下:

[0039] 将可生物降解性基质PBAT基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBAT基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在130℃下混炼10min,自然冷却,制得皮粉/全生物降解复合材料;其中,加入皮粉的质量分别为可生物降解基质质量3%,待自然冷却后取下,制得本发明皮粉/全生物降解复合材料。

[0040] 实施例6

[0041] 一种废弃皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料的制备方法如下:

[0042] 将可生物降解性基质PBAT基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBAT基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在128℃下混炼10min,自然冷却,制得皮粉/全生物降解复合材料;其中,加入皮粉的质量分别为可生物降解基质质量5%,待自然冷却后取下,制得本发明皮粉/全生物降解复合材料。

[0043] 实施例7

[0044] 一种废弃皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料的制备方法如下:

[0045] 将可生物降解性基质PBAT基共聚物的母粒放入密炼机中加热,待上述PBAT基共聚物母粒完全熔融后,掺入废弃皮粉粉末,在122℃下混炼15min,自然冷却,制得皮粉/全生物降解复合材料;其中,加入皮粉的质量分别为可生物降解基质质量7%,待自然冷却后取下,制得本发明皮粉/全生物降解复合材料。

[0046] 实施例8

[0047] 一种废弃皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料的制备方法如下：

[0048] 将可生物降解性基质PBAT基共聚物的母粒放入密炼机中加热，待上述PBAT基共聚物母粒完全熔融后，掺入废弃皮粉粉末，在120℃下混炼15min，自然冷却，制得皮粉/全生物降解复合材料；其中，加入皮粉的质量分别为可生物降解基质质量9%，待自然冷却后取下，制得本发明皮粉/全生物降解复合材料。

[0049] 下面对上述实施例制备得到的皮粉/全生物降解复合材料进行性能测试：

[0050] 1、力学性能测试

[0051] 对实施例1-4制得的皮粉和全生物降解基质PBS复合材料，采用XWW-10A型万能拉力试验机、按照GB/T 1040.3-2006测定其力学性能，结果如图1、图2所示，从图中可以看出：

[0052] 实施例1制得的复合材料的拉伸强度为39.95MPa，较纯PBS的拉伸强度45.92MPa降低了13.00%，断裂伸长率为20.55%，较纯PBS的断裂伸长率19.59%提高了4.90%，力学性能整体良好。

[0053] 实施例2制得的复合材料的拉伸强度为38.11MPa，较纯PBS的拉伸强度45.92MPa降低了17.01%，断裂伸长率为27.64%，较纯PBS的断裂伸长率19.59%提高了41.09%，力学性能整体良好。

[0054] 实施例3制得的复合材料的拉伸强度为37.26MPa，较纯PBS的拉伸强度45.92MPa降低了18.86%，断裂伸长率为28.12%，较纯PBS的断裂伸长率19.59%提高了43.54%，力学性能整体良好。

[0055] 实施例4制得的复合材料的拉伸强度为35.12MPa，较纯PBS的拉伸强度45.92MPa降低了23.52%，断裂伸长率为24.93%，较纯PBS的断裂伸长率19.59%提高了27.26%，力学性能整体良好。

[0056] 对实施例5-8制得的皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料，采用XWW-10A型万能拉力试验机、按照GB/T 1040.3-2006测定其力学性能，结果如图4、图5所示，从图中可以看出：

[0057] 实施例5制得的复合材料的拉伸强度为35.98MPa，较纯PBAT的拉伸强度46.74MPa降低了23.02%，断裂伸长率为26.55%，较纯PBAT的断裂伸长率19.25%提高了37.92%，力学性能整体良好。

[0058] 实施例6制得的复合材料的拉伸强度为34.72MPa，较纯PBAT的拉伸强度46.74MPa降低了25.72%，断裂伸长率为26.20%，较纯PBAT的断裂伸长率19.25%提高了36.10%，力学性能整体良好。

[0059] 实施例7制得的复合材料的拉伸强度为30.36MPa，较纯PBAT的拉伸强度46.74MPa降低了35.04%，断裂伸长率为23.55%，较纯PBAT的断裂伸长率19.25%提高了22.34%，力学性能整体良好。

[0060] 实施例8制得的复合材料的拉伸强度为26.81MPa，较纯PBAT的拉伸强度46.74MPa降低了42.64%，断裂伸长率为23.12%，较纯PBAT的断裂伸长率19.25%提高了20.10%，力学性能整体良好。

[0061] 2、堆肥降解实验

[0062] 根据IS014855标准，将实施例2制得的皮粉和全生物降解基质PBS复合材料进行堆肥降解实验，皮粉质量比5%的皮粉和全生物降解基质PBS复合材料在经过不同降解时间后的扫描电镜结果如图3所示，图3中，a图中的降解时间为0天，b图中的降解时间为15天，c中

的降解时间为30天,且自然条件下,6个月该复合材料降解率达到90%以上。

[0063] 根据ISO14855标准,将实施例6制得的皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料进行堆肥降解实验,皮粉质量比5%的皮粉和全生物降解基质PBAT复合材料在经过不同降解时间后的扫描电镜结果如图6所示,图6中,a中的降解时间为0天,b中的降解时间为15天,c中的降解时间为30天,且自然条件下,6个月该复合材料降解率达到90%以上。

[0064] 本发明公开的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料,可使全生物降解材料的综合成本降低5%~10%,有利于生物降解材料的大规模推广使用。以目前我国生物降解材料年产量100万吨为例,如有10万吨采用本发明公开的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料,每年可综合利用废弃皮粉1万吨,对皮革产业废弃物资源化综合利用起到十分重要的意义。废弃皮粉按目前市场价格2000元/吨来计,制得的废弃皮粉和全生物降解基质复合材料市场价格约为30000元/吨,可产生2.8亿元的经济效益。因此,本发明具有十分重要的经济效益和生态效益。

[0065] 综上所述,本发明公开的可生物降解复合材料包括100份的全生物降解材料以及1~10份的废弃皮粉,该全生物降解复合材料具有良好的生物降解性能,并且具有较好的热力学稳定性以及高效的降解速度;上述复合材料的制备方法是将原料熔融混炼即可,该方法工艺操作简单,对设备要求低,绿色环保,适合工业化规模生产。

[0066] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

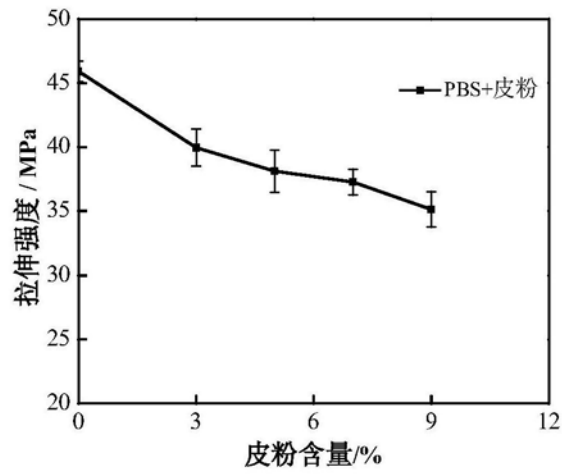


图1

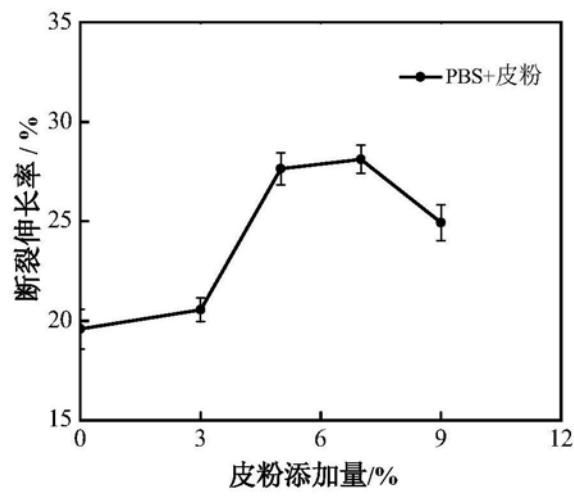


图2

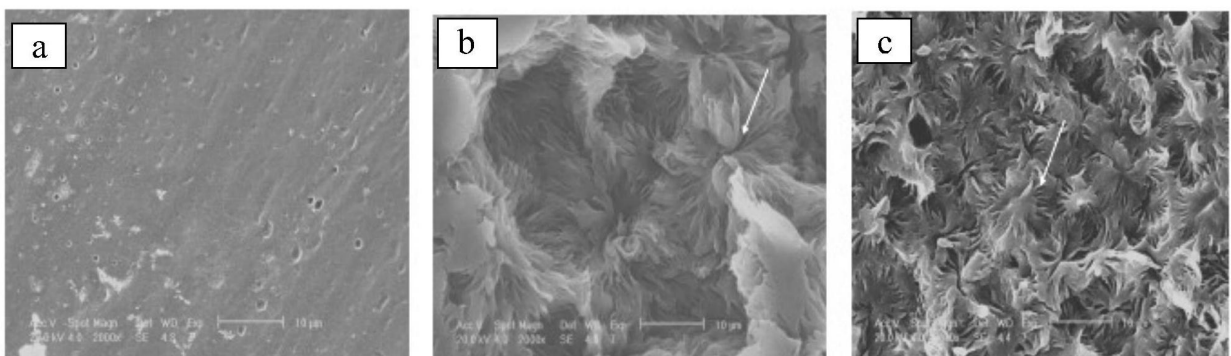


图3

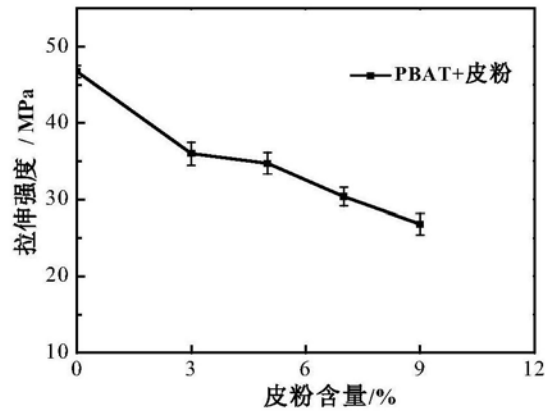


图4

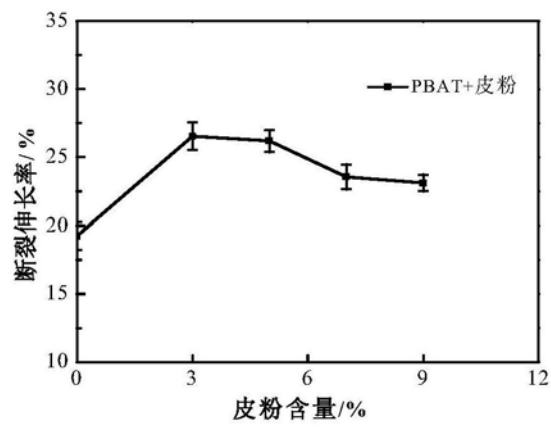


图5

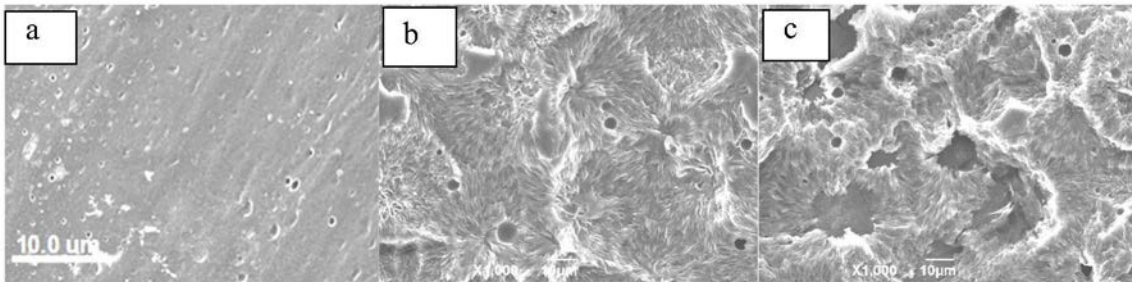


图6